N° 433

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER DE TOULOUSE

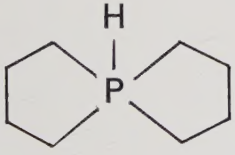
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel SANCHEZ

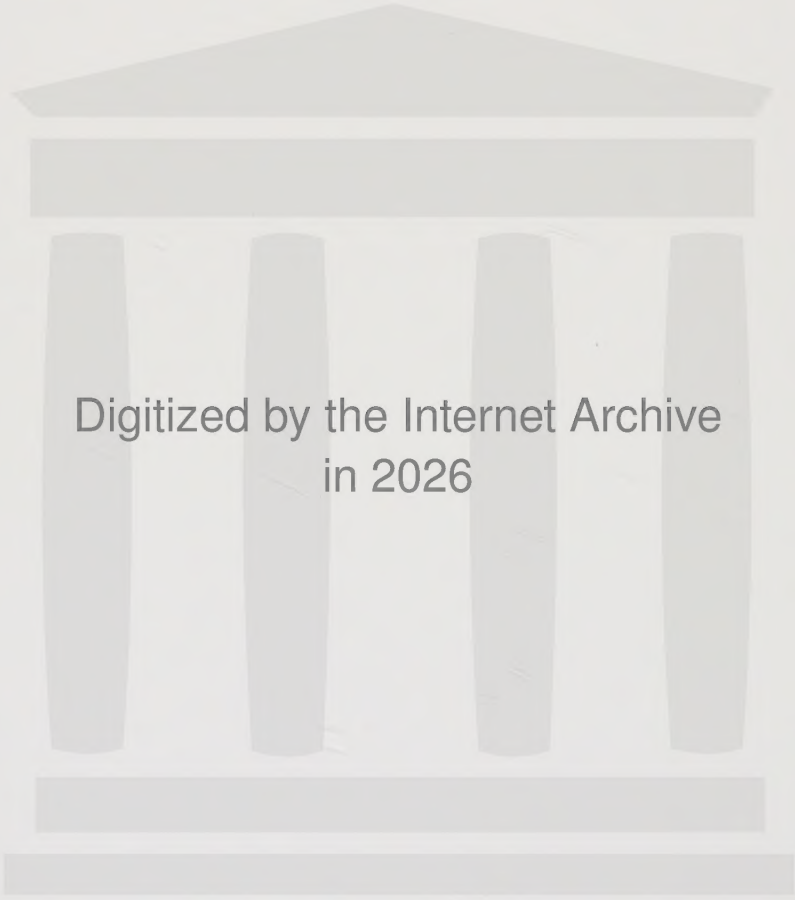
DERIVES DU PHOSPHA^{V} SPIRO NONANE



(SYNTHESE – STEREOCHIMIE – TAUTOMERIE)

Soutenue le 2 juillet 1971 devant la Commission d'Examen

MM. F. MATHIS	Président	
D. HELLWINKEL		
D. GAGNAIRE	Examinateurs	
P. MARONI		


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536520_0037

N° 433

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ PAUL SABATIER DE TOULOUSE

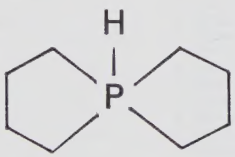
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel SANCHEZ

DERIVES DU PHOSPHA^{V} SPIRO NONANE



(SYNTHESE – STEREOCHIMIE – TAUTOMERIE)

Soutenue le 2 juillet 1971 devant la Commission d'Examen

MM. F. MATHIS — Président
D. HELLWINKEL
D. GAGNAIRE — Examinateurs
P. MARONI

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

TABLEAU DU PERSONNEL

SCIENCES

DIRECTION DE L'UNIVERSITE

M. LARENG	Président de l'Université
M. MATHIS	1er Vice-Président
M. MARTIN	2ème Vice-Président

HONORARIAT

M. BLAIZOT	Doyen honoraire
M. CAPDECOMME	Doyen honoraire, Recteur honoraire
M. DELTHEIL	Doyen honoraire, Recteur honoraire, Professeur honoraire
M. DUPOUY	Membre de l'Institut, Doyen honoraire, Directeur Général honoraire du C.N.R.S. , Professeur honoraire
M. DURAND	Doyen honoraire
M. FOUCHE	Professeur honoraire
M. GAUSSENS	Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. JACQUES	Professeur honoraire
M. MIGNONAC	Professeur honoraire
M. MORQUIER	Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. SECONDAT	Professeur honoraire
M. TEISSIE-SOLIER	Professeur honoraire
M. VANDEL	Professeur honoraire, Membre de l'Institut

PROFESSEURS

M. ESCANDE	Mécanique des Fluides, Membre de l'Institut
M. CASTERAS	Géologie, Correspondant de l'Institut
M. BEDOS	Chimie
M. CAPDECOMME	Minéralogie
M. DUPIN	Radioélectricité
M. NOUVEL	Biologie Générale
M. GALLAIS	Chimie, Correspondant de l'Institut
M. DURAND	Physique
M. FERT	Physique
M. DIEHL	Agronomie
M. LESBRE	Chimie Organique
M. BRUNEL	Physiologie Végétale
M. HURON	Mathématiques Appliquées
M. MARGULIS	Pédologie
M. TRICHE	Chimie Analytique et Spectrographie
M. LEDOUX	Zoologie Appliquée
M. RIVALS	Agriculture
M. PERRIER	Physique
M. MATHIS	Chimie
M. ORLIAC	Géochimie et Minéralogie
M. LAFOURCADE	Physique
M. ANGELIER	Zoologie
Mlle de FERRE	Botanique
M. FARRAN	Minéralogie et Géotechnique
M. LAUDET	Physique Théorique et Calcul Numérique
M. SERFATY	Biologie Animale
M. NOUGARO	Hydraulique Générale et Appliquée
M. LAGASSE	Electrotechnique
M. GARDY	Génie Chimique
M. BLANC	Physique Nucléaire
M. BIREBENT	Electronique Appliquée
M. VOIGT	Chimie Minérale
M. LEREDDE	Botanique
M. LELUBRE	Géologie
M. TROCHAIN	Botanique
M. MASDUPUY	Chimie
M. LALAGUE	Mathématiques Générales
M. DESSENS	Physique du Globe, Correspondant de l'Institut
M. BOUIGUE	Astronomie
M. COUCHET	Physique
M. LEJEUNE	Chimie
M. LASCOMBES	Botanique
M. ASSELINEAU	Chimie Biologique
M. MAURET	Chimie Systématique
M. AGID	Physiologie
M. MONTANT	Cryptogamie
M. GAUTIER	Physique
M. CRUMEYROLLE	Mathématiques
M. GOURINARD	Géologie
M. PULOU	Minéralogie
M. CAMBOU	Physique Spatiale
M. MIQUEL	Chimie
M. LACOSTE	Electrotechnique
M. THIBAULT	Mécanique Rationnelle et Appliquée
M. MONTEL	Chimie Physique et Electrochimie
M. MASCART	Mathématiques
M. MEDIONI	Psychophysiologie
M. THIRRIOT	Hydrodynamique E.N.S.E.I.H.T.
M. BRENON	Geologie
M. LAFON	Calcul Différentiel et Intégral
M. RAYNAUD P.	Physiologie Animale
M. ZALTA	Chimie Biologique
M. SEVELY	Electrotechnique
M. POMMIEZ	Mathématiques
M. REY	Biologie Végétale
M. COULOMB	Physique
M. TRINQUIER	Physique
M. MARONI	Chimie
M. BEETSCHEN	Biologie Générale
M. GRUAT	Mécanique des Fluides (Hydraulique)
M. DERACHE	Physiologie Animale

PROFESSEURS ASSOCIES

M. MANSOUR	
M. SAKUMA	
M. PARKS	

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. HAMANT	Botanique
Mme BRUNEL	Physiologie Végétale
Mlle BERDUCOU	Physiologie Végétale
M. PICCA	Physique
M. MERIC	Mathématiques Appliquées
Mme LECAL	Zoologie
M. BUGAREL	Génie Chimique
M. MIROUSE	Géologie
M. PILOD	Physique
M. LARROQUE	Physique
M. BARRANS	Chimie
Mme LAFON	Mathématiques
Mlle LAPEYRE	Mathématiques - Informatique
M. DAT	Mécanique des Fluides
M. JEANNIN	Chimie Minérale
M. BERTRAND	Chimie
M. SATGE	Chimie Organique
M. DESQ	Mathématiques
M. MAHENC	Chimie
M. LATTES	Chimie
M. ROCARD	Electronique
M. DEGEILH	Physique
M. FALLOT	Biologie Végétale (Viticulture et Arboriculture)
M. POILBLANC	Chimie
M. TOUZE	Physiologie Végétale
M. FRASNAY	Mathématiques
M. CASSAGNAU	Zoologie
M. GUERIN	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. BLANCHARD	Mathématiques
M. HOFFMANN	Electronique
M. BITSCH	Zoologie
M. FONTAN	Physique Nucléaire
M. PESCIA	Physique
M. SICARD	Biologie Génétique
M. CAUSSINUS	Mathématiques Appliquées
M. de LOTH	Chimie Physique
M. MARTY	Physique Industrielle
M. BAUDRAS	Chimie Biologique
M. DURAND Ph.	Physique
M. LEFEUVRE	Electronique E.N.S.E.I.H.T.
M. SOUQUET	Géologie
M. SAPORTE	Physique
M. ATTEIA	Mathématiques
M. ENJALBERT	Chimie
M. IMBERT	Psychophysiologie
M. SCHNEIDER	Biologie Cellulaire
M. ANGELINO	Génie Chimique
M. MARTIN	Génie Electrique
M. THENOZ	Génie Civil
M. DABOSI	E.N.S.C.
M. CALVET	Mécanique des Fluides (E.N.S.E.I.H.T.)
M. PAGANI	Physique
M. CUPPENS	Mathématiques
M. PERENNOU	Informatique
M. REY	Génie Electrique
M. MATHIEU	Chimie Analytique
M. TRANNOY	Physique (E.N.S.E.I.H.T.)
M. CASTAGNETTO	Mathématiques (E.N.S.E.I.H.T.)
M. CASTAN	Informatique
M. GILOT	Génie Chimique (Institut du Génie Chimique)
M. LANTELME	Chimie Industrielle
M. CALMON	Techniques Agricoles
M. TRUCHASSON	Mécanique
Mlle BARBANCE	Mathématiques
M. VERDIER	Physique
M. GILLY	Génie Mécanique
M. VEDRENNE	Mesures Physiques

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. PUN	

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. BEAUFILS	Informatique
M. DARROZES	Mécanique
M. PRADINES	Mathématiques
M. BARTHET	Mathématiques

PERSONNEL DE L'UNIVERSITE AFFECTE A L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. ROQUES	Chimie Industrielle
M. GRATELOUP	Génie Electrique
M. MASO	Génie Civil

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. CASSIGNOL	Génie Electrique
M. COLLETTE	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. FAGET	Physique
M. SCHUTTLER	Physique
M. MIRA	Génie Electrique
M. LETURCQ	Génie Electrique
M. SIRIEYS	Génie Civil
M. DURAND G.	Chimie
M. CARRARA	Physique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. BROUSSEAU	Physique
M. LACAZE	Mathématiques

ADMINISTRATION

M. PRINEAU	Secrétaire Général de l'Université

Les recherches relatées dans ce mémoire ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Physique II, dirigé par Monsieur le Professeur MATHIS. Qu'il me soit permis de rappeler les grandes responsabilités assurées par Monsieur MATHIS à une époque difficile et la part importante qu'il a prise et qu'il continue à prendre dans la transformation de notre Université. Malgré ses innombrables charges, Monsieur MATHIS a bien voulu accepter de présider ce jury. Qu'il veuille trouver ici l'assurance de mes sincères remerciements et l'expression de ma reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire alors que, venant de la Faculté des Sciences d'Alger, j'étais amené à changer totalement d'orientation.

Les échanges scientifiques que nous avons eus au cours de ces dernières années nous ont permis, à plusieurs reprises, de rencontrer Messieurs les Professeurs HELLWINKEL de l'Université d'Heidelberg et GAGNAIRE de l'Université de Grenoble. S'il est naturel qu'ils participent au jugement de ce travail, on ne peut oublier la multitude des charges qu'ils assument. Je les prie d'accepter ma reconnaissance pour l'amabilité avec laquelle ils ont accepté de siéger dans ce jury.

En plus des responsabilités attachées à sa fonction, Monsieur le Professeur MARONI consacre depuis quelques années une grande part de son temps à la restructuration de l'enseignement et de la recherche en Chimie Organique. Tous ceux qui l'ont rencontré dans l'exécution de cette tâche peuvent témoigner de son dévouement. Qu'il me soit permis d'y ajouter mon propre témoignage et ma gratitude pour la cordialité avec laquelle il a accepté de juger ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein d'une équipe animée par Monsieur WOLF, Maitre de Recherche au C.N.R.S. Après plusieurs années d'étroite collaboration, je ne saurais dire à laquelle de ses qualités je dois rendre hommage : l'étendue de ses connaissances, sa passion de la recherche, son esprit critique ou son amour du travail bien fait. Je me permettrais d'attacher un aussi grand prix à l'amitié que ces années ont tissée entre nous.

Mes remerciements, s'adressent également à mes camarades de Laboratoire, et en particulier à Messieurs BRAZIER, HOUALLA et KLAEBE pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée dans la réalisation de ce mémoire.

S O M M A I R E

Pages

Introduction 1

Nomenclature 4

Tableaux Généraux des phospha^{V}, spirononanes 7

Chap. I : GENERALITES SUR LA PENTACOORDINATION 13

I) La Bipyramide trigonale 21

II) Particularités stéréochimiques 22

III) Isomérisation polyédrique 28

Chap. II : STRUCTURE SPIROPHOSPHORANIQUE 35

A) Spectrographie IR

I) Etude de la liaison P-H 39

II) Etude de la liaison N-H 41

B) Résonance Magnétique Nucléaire 45

Chap. III : STEREOCHIMIE 53

A) Isomérie de position .....

I) Généralités 57

II) Etude de l'isomérie de position sur quelques exemples de spirophosphoranes 62

B) Isomérie de type Endo-Exo 67

I) Spirophosphoranes (C) à un atome de carbone asymétrique.... 69

II) Spirophosphoranes (B) à deux atomes de carbone asymétriques. 70

C) Spirophosphoranes présentant les deux types d'isomérie

I) Spirophosphoranes (C) à un atome de carbone asymétrique 78

II) Spirophosphoranes (A) à deux atomes de carbone asymétriques. 80

Chap. IV : STEREOMUTATIONS

I) Tétraoxyspirophosphoranes (A) 91

II) Spirophosphoranes (C) 97

III) Spirophosphoranes (B) 104

Chap. V : TAUTOMERIE 113

A) Exemples d'équilibres tautomères

I) Spirophosphoranes (A) 121

II) Spirophosphoranes (B) 122

III) Spirophosphoranes (C) 125

IV) Ouverture d'un cycle de la forme spirannique 130

V) Déplacement de l'équilibre tautomère en fonction de la température 135

B) Facteurs intervenant dans la formation de l'équilibre tautomère

I) Substitution sur l'atome d'azote 140

II) Substitution sur le cycle oxazaphospholane ou dioxaphospholane 141

Chap. VI : PARTIE CHIMIQUE :

A) Méthodes Générales de synthèse 149

I) Réactions dérivant de la tris (diméthylamino) phosphine 151

II) Réactions dérivant des diméthylamino-2, dioxaphospholane-1,3,2 152

B) Etude chimique des spirophosphoranes

I) Spirophosphoranes (A) 153

II) Spirophosphoranes (B) 160

III) Spirophosphoranes (C) 165

IV) Autres spirophosphoranes 171

C) Hétérocycles du phosphore tricoordiné 172

Chap. VII : PARTIE EXPERIMENTALE :

A) Techniques Spectrographiques 177

B) Méthodes préparatives 178

Conclusion 183

Bibliographie 189

INTRODUCTION

Ce travail s'intègre dans le cadre général de l'étude des composés organiques du phosphore à liaison P-H commencée au Laboratoire dès 1957. Pendant une dizaine d'années l'attention s'est portée sur les dérivés du phosphore tétracoordiné du type $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!\!>\!P(O)H$ et $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!\!>\!P(S)H$. Pour notre part, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux dérivés organiques du phosphore pentacovalent possédant une liaison P-H dont aucun exemple ne fut décrit avant 1961.

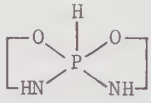
En effet à cette date, seules une étude théorique du phosphorane PH_5 (Carter, 1956) et un essai négatif de préparation de ce composé (Wiberg et Moedritzer, 1956) avaient été réalisés. Il est vrai qu'à cette époque la chimie des composés du phosphore pentacovalent était relativement peu développée.

En effet bien que le pentachlorure de phosphore (PCl_5) soit connu depuis le début du XIXème siècle, les composés du phosphore V, n'ont été isolés que bien plus récemment ; si on excepte les essais de synthèse de phosphoranes effectués par Anschütz et coll. (entre 1887 et 1927) d'une part, et par Autenrieth et Geyer (1908) d'autre part, ce n'est qu'en 1949 que Wittig et Rieber décrivirent le pentaphényl phosphorane $P(C_6H_5)_5$. Mais en 1953, la découverte par Wittig et Geissler des phosphoroylides ou réactifs de Wittig $(C_6H_5)_3P{=}CH_2$ dont on connait le rôle dans la synthèse des oléfines, détourna quelque peu l'attention des spécialistes de la recherche d'autres dérivés du phosphore pentacovalents. La chimie de ces composés prit son véritable essor une décennie plus tard et se développa considérablement depuis dans des directions multiples dans les équipes de recherches de Wittig, Hellwinkell, Ramirez, Westheimer, Petrov, Schmutzler etc...

En ce qui concerne plus particulièrement les phosphoranes possédant une liaison P-H, le premier d'entre eux : $C_6H_5PF_3H$ fut décrit par Ivanova

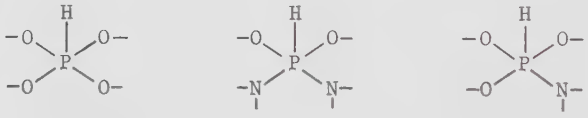
et Kirsanov en 1961.

En 1965, Reetz et Powers d'une part,et Gretchkin et coll. d'autre part, attribuèrent la structure spirophosphoranique à un composé que l'on peut considérer comme un ester amide dérivant de l'acide orthophosphoreux hypothétique $HP(OH)_4$ et de l'éthanolamine :



Deux ans plus tard, il a été démontré au laboratoire que le phosphite de l'éthylène glycol existe uniquement sous la forme spirophosphoranique.

Ces derniers résultats nous ont incités à développer nos recherches dans cette voie. Nous avons ainsi préparé une quarantaine de spirophosphoranes à liaison P-H dérivant d'α diols et d'α aminoalcools : ces composés se regroupent en trois familles suivant la nature des cinq atomes directement liés à P :



(A) (B) (C)

L'étude spectrographique et chimique de ces composés fait l'objet de ce mémoire que nous exposerons suivant le plan ci-après.

P L A N

CHAPITRE I - GENERALITES SUR LA PENTACOORDINATION
CHAPITRE II - STRUCTURE SPIROPHOSPHORANIQUE
CHAPITRE III- STEREOCHIMIE
CHAPITRE IV - STEREOMUTATIONS
CHAPITRE V - TAUTOMERIE
CHAPITRE VI - PARTIE CHIMIQUE
CHAPITRE VII- PARTIE EXPERIMENTALE

CONCLUSION

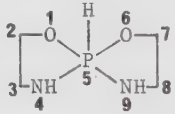
AVERTISSEMENT

Conformément au plan d'étude qui précède,nous avons renvoyé la partie expérimentale à la fin de ce mémoire (chapitre VII). Cependant,au cours de l'exposé,nous avons été amenés à développer des arguments de spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire pour étayer les raisonnements avancés. Ces données apparaitront en simple interligne dans le texte.

NOMENCLATURE

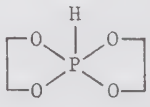
Le terme spirophosphorane, utilisé pour désigner les composés du phosphore pentacovalent de ce travail, est trop général et n'apporte aucune précision sur la nature des cycles spiranniques.

Le numérotage du squelette de base peut être effectué en utilisant les règles de nomenclature des hétérocycles : "on conserve le numérotage de l'hydrocarbure correspondant et les hétéroatomes considérés reçoivent des numéros aussi bas que le permet le numérotage de l'hydrocarbure".



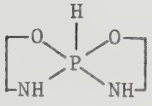
(O vient avant N).

Plutôt que d'utiliser le nom spirophosphorane, les noms des composés peuvent être construits d'après la nomenclature par remplacement (nomenclature en "a").

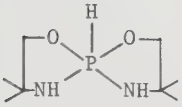


V

Tétraoxa 1,4,6,9 phospha-5 spiro [4,4] nonane

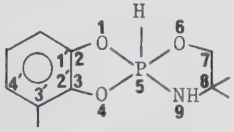


dioxa-1,6 diaza-4,9 phospha-5 spiro [4,4] nonane

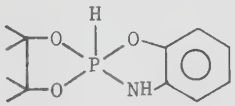


tétraméthyl 3,3,8,8 dioxa-1,6 diaza-4,9 phospha-5 spiro [4,4] nonane

Dans le cas des dérivés pyrocatéchiniques nous utiliserons le principe de fusion des cycles (Lozach, 1967) : le noyau benzénique étant nommé benzo :



diméthyl-8,8 (méthyl-3' benzo 1'2')-2,3 trioxa-1,4,6, aza-9 phospha-5 spiro [4,4] nonane



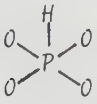
tétraméthyl-2,2 3,3, (benzo 1', 2')-7,8 trioxa-1,4,6 aza-9 phospha-5, spiro [4,4] nonane

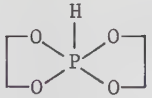
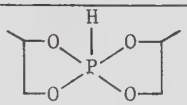
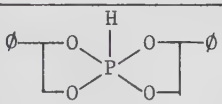
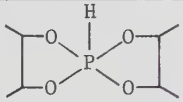
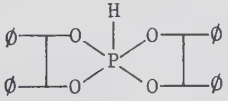
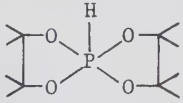
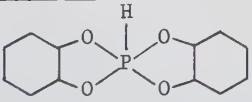
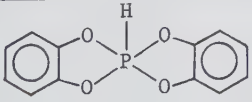
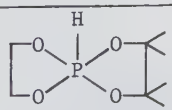
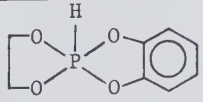
TABLEAUX GENERAUX DES PHOSPHA^{V}, SPIRO NONANES

ETUDIES DANS CE TRAVAIL

TABLEAU I

SPIROPHOSPHORANES (A)

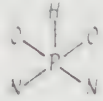


N°	Composés	$\delta\ ^{31}P$ ppm	$^{1}J_{P-H}$ Hz	ν P-H cm^{-1} liq.ou sol.	ν P-H cm^{-1} solut. CCl_4	Références	Chap.*
A1		+ 26,7	829	2410	2400	laboratoire	VI
A2		+ 27,4	825	2390	2400	ce travail	III
A3 A4		+ 25,2	840	2430	2410	"	III
A5		+ 31	820	2395	2400	"	III
A6		+ 28	824	2360	2445	"	III
A7		+ 40	804	2370	2385	"	I, IV
A8		+ 32	804	2395	2350	"	III
A9		+ 22	918	2440		laboratoire	
A10		+ 30,4	812	2360	2390	ce travail	IV,VI
A11		+ 23	892	2410		laboratoire	

* n° du chapitre dans lequel le composé a été étudié.

TABLEAU II

SPIROPHOSPHORANES (B)



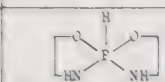
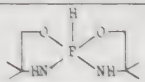
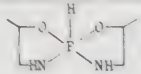
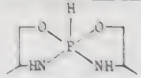
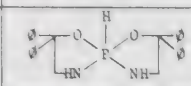
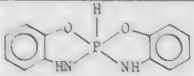
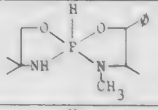
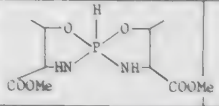
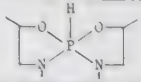
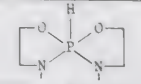
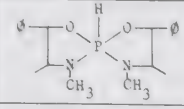
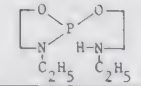
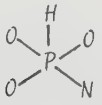
N°	Composés	$\delta^{31}P$ ppm	$^1J_{P-H}$ Hz	ν P-H cm^{-1} sol.ou liq.	ν P-H cm^{-1} solut. CCl_4	ν NH cm^{-1} sol.ou liq.	ν NH cm^{-1} solut. CCl_4	Références	Chap.
B1		+ 53,7	739	2300	2360	3360	3465	Gretchkin et coll.(1965) Reetz et Powers.(1965)	I
B2		+ 57,5	735	2330	2380	3380	3465	Reetz et Powers(1965)	I, IV
B3		+ 54,6	744	2340	2370	3320	3478	ce travail	III
B4		+ 56	735	2335	2370	3360	3473	Burgada et coll. (1967)	III
B5			767	2360	2430	3380	3460	laboratoire	
B6		+ 47,5	835	2405	2450	3390	3468	ce travail	I
B7		+ 64,5	760	2355	2355	3371	3474	laboratoire	III
B8			756		2360		3470	laboratoire	
B9		+ 65	770		2360			ce travail	V
B10		+ 63,2	768		2360			"	V
B11		+ 71	774		2365			laboratoire	V
B12		- 140,6					3320	"	V

TABLEAU III

SPIROPHOSPHORANES (C)



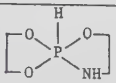
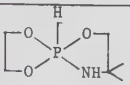
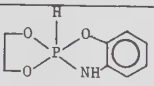
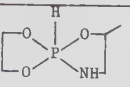
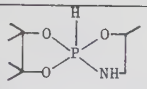
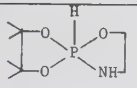
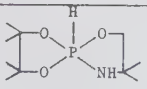
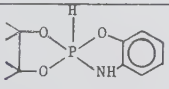
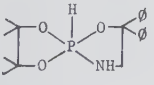
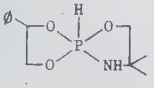
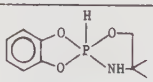
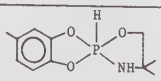
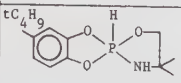
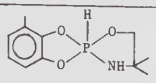
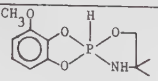
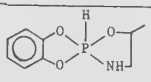
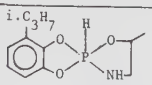
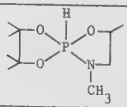
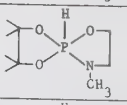
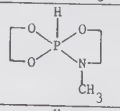
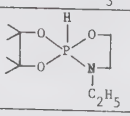
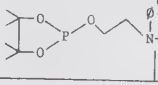
N°	Composés	$\delta^{31}P$	J_{P-H}	ν P-H liq.ou sol.	ν P-H solut. CCl_4	νNH liq.ou sol.	νNH solut. CCl_4	Références	Chap.
C1		+ 36,4	780	2360	2380	3370	3485	ce travail	I
C2		+ 41,4	768		2375	3350	3467	"	I
C3		+ 37,7	822	2395	2435	3310	3474	"	I
C4		+ 39,5	785		2380		3478	Burgada et coll. (1967)	III,IV
C5		+ 49,5	810			3370	3488	"	I,III
C6		+ 47,3	777		2370	3370	3486	ce travail	V
C7		+ 50,2	774	2360	2380	3355	3467	"	V
C8			816	2370	2405	3370	3480	"	
C9			781	2357		3285	3458	laboratoire	
C10		+ 41,4	805	2360	2365	3360	3480	ce travail	III

TABLEAU III (suite)

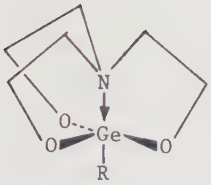
N°	Composés	$\delta^{31}P$ ppm	$^1J_{P-H}$ Hz	νP-H cm^{-1} liq.ou sol.	νP-H cm^{-1} solut. CCl_4	νNH cm^{-1} liq.ou sol.	νNH cm^{-1} solut. CCl_4	Références	Chap.
C11		+ 37	826	2400	2415	3330	3465	ce travail	IV
C12		+ 37,7	827	2370	2400	3340	3460	"	III,IV
C13		+ 37,6	835		2400		3462	"	III
C14		+ 39,2	830		2400		3458	"	III,IV
C15		+ 38	830		2405		3458	"	III,IV
C16		+ 35	833	2370	2420	3348	3470	"	III
C17		+ 37,6	839	2380	2415	3410	3480	"	III
C18		+55,4	790		2370			"	V
C19		+ 51	782		2380			"	V
C20		+ 44	794		2380			"	V
C21		+ 48	780	2350	2370			"	V
C22		- 153					3385	"	V

- C H A P I T R E I -

GENERALITES SUR LA PENTACOORDINATION

Les recherches entreprises dans ce travail concernent essentiellement des composés organo-phosphorés contenant, potentiellement ou réellement, un atome de phosphore pentacovalent. Cependant, tous les problèmes qui y sont abordés relèvent d'un thème plus général, celui des molécules dont l'élément central est pentacoordiné . Il faut d'ailleurs donner à ce dernier adjectif un sens très général : ainsi, nous dirons qu'un atome est pentacoordiné s'il est entouré d'une densité électronique dirigée dans cinq directions. Cette densité électronique peut représenter aussi bien une liaison σ , qu'une liaison donneur-accepteur venant ou partant de l'atome central, ou qu'un doublet libre.

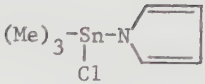
Cette définition permet alors d'inclure, dans des édifices moléculaires pentacoordinés , non seulement les éléments du groupe V (P, As, Sb...) mais aussi, à partir de la troisième ligne de la classification périodique, les éléments de tout autre groupe. En effet, les éléments des groupes I, II, III et IV, qui disposent de moins de cinq électrons sur leur couche périphérique, sont susceptibles de donner des molécules à géométrie pentaradiée possédant respectivement une, deux, trois ou quatre liaisons covalentes. Ainsi, on peut imaginer dans le groupe I, un halogénure alcalin tel que le chlorure de césium, qui formerait avec quatre molécules d'éther une molécule pentacoordinée . En fait, à notre connaissance, des composés de ce type n'ont pas été signalés. En revanche, dans le groupe II, le bromure de méthyle magnésium cristallise avec trois molécules de tétrahydrofuranne (Vallino, 1970) et le chlorure de zinc donne avec le ter.pyridyl le complexe $ZnCl_2$ ter. pyridyl (Corbridge et Cox., 1956). Dans le groupe III, l'atome d'aluminium est pentacoordiné dans la molécule $H_3Al(NMe_3)_2$ (Heitsch, 1963); quant aux éléments du groupe IV (Ge, Si, Sn) ils prennent facilement une géométrie pentaradiée dans des composés possédant une seule liaison donneur-accepteur, comme le montrent les trois exemples suivants :



(Voronkov et coll.,1968)

$X_4Si \leftarrow PR_3$

(Beatie et Ozin,1969)



(Hulme,1963)

Dans les éléments des groupes VI, VII et VIII, le nombre d'électrons périphériques est supérieur à cinq: par suite, une molécule dérivant de ces atomes sera pentacoordinée si les électrons apportés par les ligants complètent à dix le nombre total d'électrons entourant l'atome central. Ainsi, dans le groupe VI, l'atome de soufre est pentacoordiné dans SF_4: l'une des cinq directions est occupée par un doublet libre que l'on pourrait considérer, par exemple, comme une liaison entre l'atome central et un ligant d'électronégativité nulle. Ce doublet peut d'ailleurs constituer une liaison donneur-accepteur dans une molécule telle que $F_4S \rightarrow O$, qui est également pentacoordinée. Pour les groupes VII et VIII, nous connaissons également des édifices pentacoordinés, tels que ClF_3 et XeF_2, qui possèdent respectivement deux et trois doublets libres. Dans le tableau I,1, nous avons présenté un plus grand nombre d'exemples de molécules pentacoordinées pour tous les groupes de la classification.

Nous terminerons cette vue d'ensemble, sur les éléments pentacoordinés autres que ceux du groupe V, par deux remarques : la première concerne les éléments de la seconde ligne de la classification, pour lesquels il n'existe pas de dérivés pentacoordinés stables ; néanmoins l'atome de carbone adopte une structure pentaradiée dans des états de transition. C'est ainsi que,dans la protonation des alcanes,Olah et coll., (1969) envisagent l'existence et démontre la stabilité de l'ion pentacoordiné CH_5^+, celui-ci ayant été par ailleurs identifié en spectrographie de masse (Field et Munson, 1965). En chimie organique, la pentacoordination du carbone est également envisagée dans des intermédiaires de réaction qui constituent une base d'interprétation des mécanismes de substitution nucléophile et électrophile bimoléculaires (Van der Lugt et Pros, 1969). La seconde remarque se rapporte aux complexes métalliques dont on connait le grand nombre de composés pentacoordinés (Muetterties et Schunn, 1966).

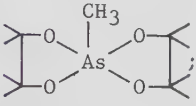
Groupes	COMPOSES PENTACOORDINES
II	$CH_3MgBr\left[\text{O}\right]_3$; $Cl_2Zn\left[\text{N}\right]_3$
III	$H_3Al\left[N(CH_3)_3\right]_2$
IV	CH_5^+ ; $Cl_4Sn\,N(CH_3)_3$; $F_4GeN(CH_3)_3$
V	$AsCl_5$; $As(C_6H_5)_5$; $Sb(C_6H_5)_5$; $Sb(CH_3)_5$  ; BiF_5 ; $NbCl_5$; $TaCl_5$; $Cl_3Ti\left[N(CH_3)_3\right]_2$
VI	SF_4 ; SF_4O ; SCl_4 ; $F_3SN(CH_3)_2$; $F_3SC_6H_5$; $(C_6H_5)_2SeCl_2$; $(CH_3)_2TeBr_2$; $(C_6H_5)_4Te$
VII	ClF_3 ; $(C_6H_5)_2ClI$; BrF_3 ; ICl_2^- ; I_3^-
VIII	XeF_2

TABLEAU I, 1

PENTACOORDINATION POUR LES ELEMENTS DES GROUPES II à VIII

En pentacoordination,les éléments du groupe V (P,As,Sb...) occupent une place particulière qui les différencie nettement des autres éléments.Ils disposent,en effet,de cinq éléctrons périphériques,qu'ils utiliseront dans la formation de cinq liaisons covalentes.Citons parmi les exemples de composés pentacovalents : PF_5, $P(C_6H_5)_5$, $As(C_6H_5)_5$, $Sb(CH_3)_5$,$NbCl_5$, $TaBr_5$...etc...

Pour être complets nous signalerons d'une part, l'existence à très basse température, d'un radical $F_4P^{\bullet}$ dont la structure pentavalente serait comparable à celle de SF_4 (Nelson et coll., 1970), d'autre part, l'importance des intermédiaires de réactions pentacoordinés dans la chimie des composés organiques du phosphore ; nous pensons en particulier aux réactions d'hydrolyse des phosphates cycliques (Dennis et Westheimer,1966), et à de nombreux autres cas, examinés par Hudson (1965) dans son ouvrage sur "la structure et les mécanismes dans la chimie des organophosphorés".

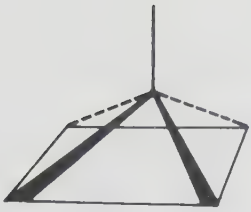
Dans la suite de ces généralités sur la pentacoordination,nous ne considérerons plus que les composés du phosphore pentacovalent, désignés par le terme phosphorane. Nous étudierons successivement trois points essentiels concernant la géométrie de ces édifices pentacovalents : structure bipyramide trigonale, particularités stéréochimiques et phénomène d'isomérisation intramoléculaire,spécifique à ce polyèdre.

GEOMETRIE MOLECULAIRE DES PHOSPHORANES

Les déterminations théoriques,qu'elles fassent appel à la théorie de l'hybridation suivant Pauling (1960),ou à un calcul d'orbitales moléculaires suivant Pimentel (1951) et Rundle (1963),ou encore à des répulsions électrostatiques,selon les conceptions développées par Gillespie (1967),permettent de regrouper toutes les possibilités de géométrie moléculaire selon les trois polyèdres représentés ci-dessous :

$sp^3d\ (z^2)$

bipyramide trigonale



$sp^3d\ (x^2-y^2)$

pyramide à base carrée

$sp^3d\ (xy)$

coin tors

groupe de symétrie	D_{3h}	C_{4v}	C_s
	(a)	(b)	(c)

Quelle que soit la méthode de calcul ou d'approche utilisée, tous les auteurs s'accordent à reconnaître que la bipyramide trigonale et la pyramide à base carrée sont les deux structures les plus probables : la meilleure illustration est fournie par les données spectroscopiques rassemblées dans la monographie sur la pentacoordination de Muetterties et Schunn (1966) ; elles confirment l'existence,sur la cinquantaine de composés étudiés,de ces deux modèles géométriques. Cependant, bien que la différence d'énergie entre les deux structures (a) et (b) soit petite, c'est la bipyramide trigonale (a) qui est la structure la plus favorisée. En particulier, dans le groupe V, à l'exception du pentaphényl antimoine $Sb(C_6H_5)_5$ dont la géométrie à l'état solide est une pyramide tétragonale (Wheatley,1964), tous les autres composés pentacovalents connus ont la structure bipyramide trigonale. En particulier,pour les composés du phosphore pentacovalent, nous connaissons un certain nombre de données qui établissent sans équivoque, l'existence de cette géométrie (tableau I.2).

A partir de ces déterminations faites sur un nombre insuffisant de composés,peut-on affirmer que la bipyramide trigonale est la structure commune à tous les composés du phosphore penta valent? Les deux remarques suivantes doivent nous inciter, dans cette généralisation,à une certaine prudence. En effet,la plupart des déterminations se réfèrent à l'état cristallin ; or,il n'est pas toujours évident qu'une même structure se retrouve à l'état solide, gazeux, liquide ou en solution .L'exemple classique est celui

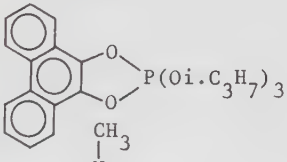
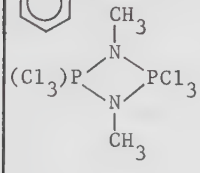
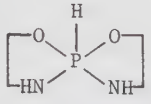
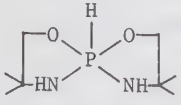
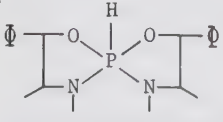
Composés	Méthode	Etat	Références
PCl_5	diff. élect.	gaz	Rouault (1940)
PF_5	spec.IR et RMN	liq.	Griffiths et coll. (1964)
	diff. élect.	gaz	Hansen et Bartell (1965)
PCl_3F_2	moments dipolaires N.Q.R-RMN ^{19}F	gaz	Holmes et Carter (1965) Holmes et coll. (1964)
CH_3PF_4 $(CH_3)_2PF_3$	diff. élect.	gaz	Bartell et Hansen (1965)
HPF_4	micro-ondes	gaz	Pierce et Cornwell (1969)
$(C_6H_5)_5P$	rayons X	solide	Wheatley (1964)
	rayons X	solide	Hamilton et coll. (1967)
	rayons X	solide	Hoard et Jacobson (1966) Weiss et Hartman (1967)
	rayons X	solide	Wheatley (1961)
	rayons X	solide	Newton (1970)
	rayons X	solide	Newton (1971)

TABLEAU I.2

de PCl_5 qui possède une structure ionique à l'état solide, (PCl_4^+, PCl_6^-) (Clark et coll.,1942) et pentavalente à l'état gazeux (Rouault, 1940). D'autre part, dans les composés liquides ou en solution, les phénomènes d'association ou de solvatation sont toujours possibles , bien que difficiles à caractériser . Muetterties et coll.,(1960) ont prouvé l'existence d'une faible solvatation dans les solutions éthérées de PF_5 conduisant à une bipyramide tétragonale.

Ces réserves étant formulées,nous adopterons la bipyramide trigonale comme modèle de géométrie moléculaire pour tous les phosphoranes. Par la suite, nous montrerons qu'un grand nombre de résultats spectroscopiques (IR, RMN, résonance quadrupolaire, moments dipolaires, etc....) justifient cette hypothèse fondamentale.

I - LA BIPYRAMIDE TRIGONALE :

La bipyramide trigonale idéale possède dans le plan équatorial trois liaisons équivalentes,formant entre elles des angles de 120° ; les deux liaisons axiales sont perpendiculaires au plan équatorial et forment un angle de 180°. Ainsi,dans le cas des molécules du type PX_5 qui appartiennent au groupe de symétrie D_{3h}, aucun élément de symétrie ne permet d'échanger les liaisons axiales et équatoriales : cela implique des différences entre les deux liaisons axiales d'une part,et les trois liaisons équatoriales d'autre part. Ces différences doivent se traduire sur toutes les propriétés de liaisons ; en particulier elles se manifesteront au niveau des longueurs des liaisons, des constantes de force, des couplages JP-X etc... Ainsi,dans $P(C_6H_5)_5$,les rayons X montrent que la liaison $P-C_{ax}$ a une longueur moyenne de 1,987 Å , alors que la liaison $P-C_{éq}$ est plus courte de 0,137 Å (Wheatley, 1964). Dans PCl_5,la spectrographie IR permet le calcul des constantes de force des liaisons $P-Cl_{ax}$ (1,8 m dyne/Å) et $P-Cl_{éq}$. (2,89 mdyne/Å) (Van der Woorn et coll.,1965). Enfin,dans les fluorophosphoranes, les constantes de couplage JP-F sont nettement différentes suivant que l'atome de fluor est en position axiale ou équatoriale : par exemple,dans $[(CH_3)_2N]_2PF_3$, $JP-F_{ax}$ = 752 hz alors que $JP-F_{éq}$ = 871 Hz (Brown et coll.,1964) . Il en est de même dans d'autres cas , la constante $JP-F_{éq}$ étant toujours supérieure d'une centaine d'hertz environ à la constante $JP-F_{ax}$.

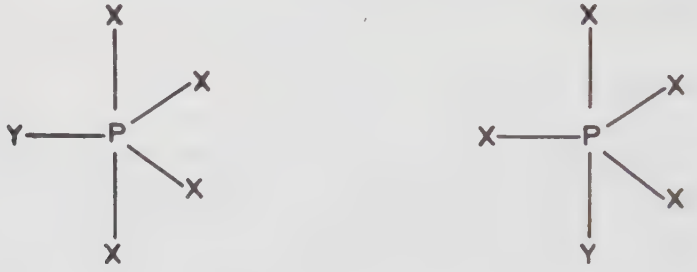
Ces résultats seront étendus à d'autres exemples par l'utilisation d'autres méthodes (RMN, IR, IR raman, moments dipolaires etc...) Nous considérerons donc comme acquises,les différences de propriétés entre les

liaisons axiales et équatoriales dans les molécules du phosphore pentacovalent.

II - PARTICULARITES STEREOCHIMIQUES

1°) - Electronégativité des cinq substituants liés à P

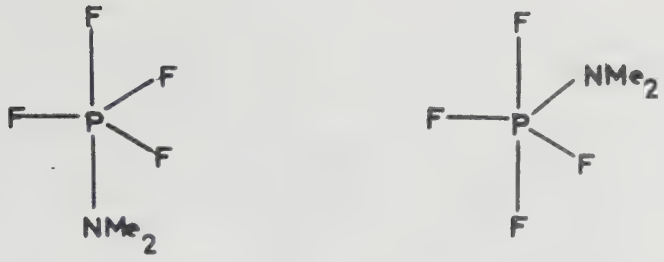
A une molécule du type PX_5, il correspond une seule bipyramide trigonale ; cependant, dès que l'on substitue un atome X par un atome Y, la géométrie de la molécule nous conduit à envisager différentes possibilités d'isomérie. Par exemple, dans le cas d'une molécule du type PX_4Y, il existe deux isomères :



En fait, compte tenu de ce que nous savons de l'inéquivalence des liaisons axiales et équatoriales, le substituant Y ne peut occuper indifféremment une position axiale ou équatoriale dans une molécule stable. C'est bien ce que nous observons dans le cas de CH_3PF_4 : la structure déterminée par diffraction électronique (Bartell, 1965) montre que le groupe CH_3 est dans le plan équatorial. De la même manière, la résonance du phosphore permet de choisir entre les deux structures possibles dans $(CH_3)_2N\text{-}PF_4$. En effet, le spectre enregistré à -100°C se présente sous la forme d'un triplet de triplet; deux valeurs de J P-F différentes ont été déterminées (Whitesides et Mitchell, 1969).

(1) $J_{P-F} = 768$ Hz (2) $J_{P-F} = 904$ Hz

Représentons les deux structures isomères possibles :

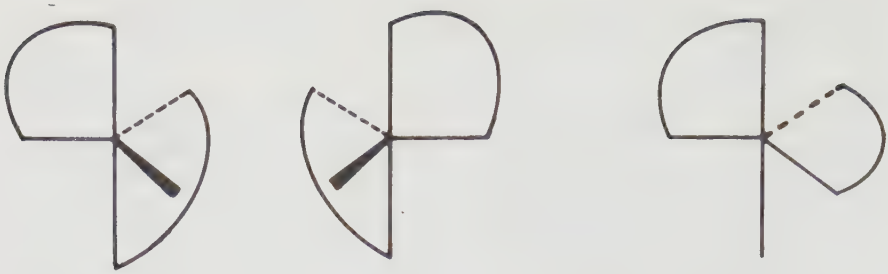


Dans la première,si l'on ne considère que les couplages avec les noyaux F, le signal du phosphore correspondrait à un quadruplet (couplage avec les trois F équatoriaux) dédoublé par couplage avec les deux F axiaux. Dans la seconde structure (b),l'atome P est couplé successivement et différemment avec deux noyaux F ; le spectre attendu est donc un triplet détriplé, ce que l'expérience (à -100°C) montre bien. Il en résulte,qu'à très basse température, l'isomère le plus stable est celui pour lequel le groupe diméthylamino-est dans le plan équatorial (b).

Ces deux exemples, généralisés à d'autres phosphoranes du type PX_3Y_2, PX_2YZ,permettent de définir une règle concernant la disposition des cinq atomes sur la bipyramide trigonale : dans les isomères stables,les substituants les moins électronégatifs occupent les positions équatoriales de la bipyramide trigonale (Muetterties et coll.,1964 - Gallagher et Jenkins, 1968).

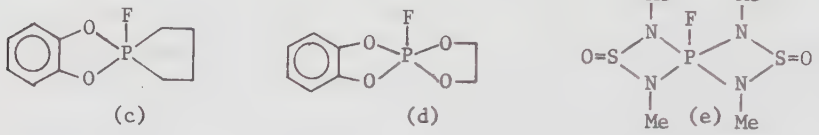
2°) - *Contraintes stériques*

Cet aspect stéréochimique mérite d'être examiné dans le cas des phosphoranes cycliques et plus particulièrement des spirophosphoranes. En effet, la structure de ces composés dépendra,non seulement de l'électronégativité des atomes directement liés à P,mais également des contraintes angulaires créées par la cyclisation. S'il est fortement improbable qu'un coordinat bidenté utilise les deux liaisons axiales de la bipyramide trigonale,car l'angle qu'elles forment est de 180°, il reste néanmoins deux possibilités de branchement conférant aux cycles des angles de valence de 90° et 120° comme le montre la figure ci-après :



(a) (a') (b)

Dans les isomères stables, les cycles occuperont l'une ou l'autre de ces deux positions, de telle sorte que les tensions des cycles soient minimisées. Parmi les nombreux exemples qu'offre la littérature, nous avons choisi les **trois** composés suivants pour illustrer notre propos :



(c) (d) (e)

Doak et Schmutzler (1970) Becke-Goehring et Weber (1969)

Pour ces spirophosphoranes, en solution tout au moins, la position de l'atome de fluor nous est connue par les données de RMN de ^{19}F ($\delta^{19}F$ - $^{1}J_{F-P}$). Ainsi pour le premier, en accord avec la règle de l'électronégativité, l'atome F est en position apicale, le cycle phospholane occupant une position diéquatoriale (structure b). En revanche, pour les deux composés suivants, la liaison P-F est équatoriale; les cycles benzodioxaphospholane (d) et phosphétane (e) n'admettent pas un angle de valence de 120° et prennent une position axiale-équatoriale (structure a). Certes, cette structure est en contradiction avec la forte électronégativité de l'atome de fluor, mais elle a l'avantage de diminuer la contrainte angulaire des cycles et de conférer finalement au spirophosphorane une stabilité plus grande.

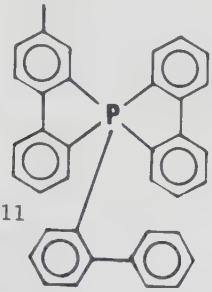
3°) - *Chiralité de l'édifice pentacovalent*

Il résulte donc que la stabilité d'un phosphorane dépend d'un compromis entre l'électronégativité respective des atomes liés à P et les contraintes stériques des substituants . Ces deux facteurs ne suffisent pas pour décrire complètement la structure moléculaire d'un isomère donné. Ainsi, il est clair que les structures spirophosphoraniques (a) ou (a') envisagées ci-dessus sont chirales, c'est-à-dire du point de vue chimique, optiquement

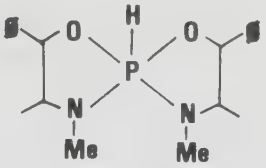
actives. La structure énantiomère (a'), image dans une glace de (a), s'obtient par la permutation sur (a), de deux liaisons équatoriales : remarquons qu'une telle opération exécutée sur (b) conduit à une structure identique ((b) possède un plan de symétrie).

Les spirophosphoranes optiquement actifs isolés par Hellwinkell (1966) et Ferekh et coll.,(1970) ont la structure (a) ou (a') et non (b).

Hellwinkell



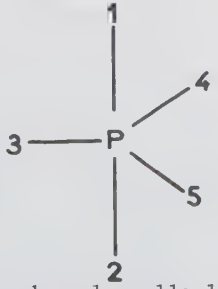
Ferekh et coll.



D'une manière plus générale,la chiralité d'une bipyramide trigonale peut s'envisager dans un phosphorane où l'atome central est entouré de cinq ligants différents. Il existe alors, pour un tel composé, vingt formes isomères ou dix couples de diastéréoisomères racémiques.

Pour désigner ces vingt stéréoisomères, différentes méthodes ont été proposées par plusieurs auteurs : Dunitz et Prelog, 1968 - Lauterbur et Ramirez, 1968 - Gielen et Nasielski, 1969-Muetterties, 1969 - De Bruin et coll., 1969. Ouvrons ici une parenthèse pour développer les conventions que nous avons choisies.

Les cinq atomes directement liés à P sont numérotés de 1 à 5 par ordre d'électronégativité décroissante et se placent sur la bipyramide trigonale suivant le figure ci-dessous :



Cette bipyramide trigonale, dans laquelle les trois atomes 3,4,5 du plan équatorial, vus de 1,se succèdent dans l'ordre des aiguilles d'une montre, sera désignée par le symbole 12,qui utilise les deux chiffres axiaux en commençant par le plus petit. (cette notation est proposée par Muetterties, 1969). Pour passer de cette structure 12 à une des vingt autres bipyramides

isomères, il suffit de procéder à un nombre restreint (un, deux ou trois) de permutations entre deux liaisons. Pour désigner ces structures isomères, nous avons choisi * de surligner ou non les deux chiffres axiaux, suivant que le nombre de permutations réalisées à partir de la bipyramide de référence 12,est impair ou pair.

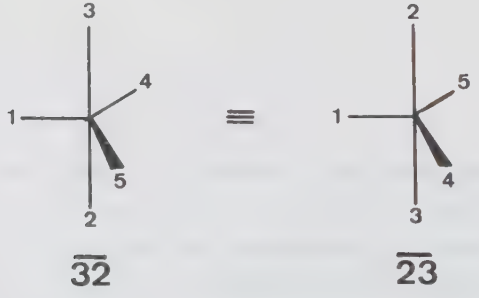
Sur la figure ci-dessous, nous avons effectué successivement sur la bipyramide 12, les permutations des deux liaisons 4 et 5 (notée $\overset{\frown}{4,5}$) puis 2 et 3 ($\overset{\frown}{2,3}$) qui conduisent aux bipyramides $\overline{12}$ et 13 :

Le schéma suivant rend compte des opérations illustrées ci-dessus :

$$12 \quad \overset{\frown}{4,5} \quad \overline{12} \quad \overset{\frown}{2,3} \quad 13$$

Une bipyramide étant désignée par les deux chiffres correspondant aux substituants en position axiale, une première série de dix diastéréoisomères résultant de la combinaison ($C_5^2 = 10$) des cinq substituants pris deux à deux sera notée : 12, 13, 14, 15, 23, 24, 25, 34, 35. A cette série il correspond les dix énantiomères représentés par les bipyramides $\overline{12}$, $\overline{13}$, $\overline{14}$, $\overline{15}$, $\overline{23}$, $\overline{24}$, $\overline{25}$, $\overline{34}$, $\overline{35}$.

D'après la règle que nous avons adoptée, deux bipyramides telles que $\overline{32}$ et $\overline{23}$ sont identiques :



* Cette convention nous a été suggérée par M. le Professeur D. GAGNAIRE

Ces deux structures s'obtiennent à partir de la bipyramide de référence 12 par un nombre impair de permutations : il suffit d'une seule permutation (1,3) pour passer de 12 à $\overline{32}$, alors que le passage de 12 à $\overline{23}$ nécessite au moins trois permutations, dont le schéma suivant correspond à l'une des nombreuses possibilités :

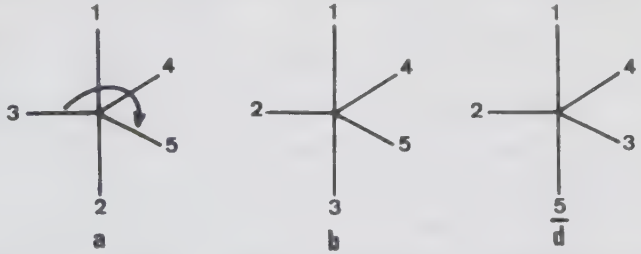
12 $\quad$ 23 $\quad$ $\overline{13}$ $\quad$ 1,2 $\quad$ 23 $\quad$ 4,5 $\quad$ $\overline{23}$

Il résulte, de l'application de la règle de parité que nous pouvons désigner une bipyramide par les deux chiffres axiaux sans ordre préférentiel :

23 = 32 $\quad$ $\overline{13}$ = $\overline{31}$ $\quad$ 14 = 41 $\quad$ $\overline{25}$ = $\overline{52}$ $\quad$ etc...

Cependant, à l'exception d'un seul cas (voir page 59), nous utiliserons une notation commençant par le plus petit des deux chiffres axiaux de la bipyramide.

Pour Gielen et Nasielski, les vingt bipyramides trigonales sont désignées par une série de dix nombres : 0,1... 8,9 et $\overline{0},\overline{1}$ ... $\overline{8},\overline{9}$, alors que Lauterbur et Ramirez utilisent un jeu de dix lettres : a,b... i,j et $\overline{a},\overline{b}$... $\overline{i},\overline{j}$. Pour ces derniers auteurs, une lettre désigne une bipyramide dans laquelle les trois substituants dans le plan équatorial, vus du plus petit en position axiale, se succèdent par ordre croissant dans le sens des aiguilles d'une montre ; la lettre est surlignée si cet ordre est inversé.



Lauterbur et Ramirez	a	b	d
dans ce travail	12	$\overline{13}$	15

Les trois exemples ci-dessus montrent qu'il n'y a pas de concordance entre le système de notation de Lauterbur et Ramirez et celui que nous avons adopté. En fait, d'après Gielen et coll., (1969) la règle de parité choisie satisfait à des exigences mathématiques (symétrisation des matrices de transformation dans l'étude des mécanismes d'interconversion entre les différentes structures) , et possède également un caractère plus général. En effet, de même que dans les molécules possédant un carbone asymétrique une permutation de deux liaisons conduit en série énantiomère, il

est satisfaisant de constater qu'une règle analogue est applicable à des composés pentavalents du phosphore,et pourrait l'être encore à des valences plus élevées.

Ce système de notation,que nous venons de développer dans le cas général d'un phosphorane à cinq substituants différents, n'est pas purement intellectuel: nous aurons à l'employer notamment au cours de l'étude stéréochimique des spirophosphoranes (Chap. III) et des mécanismes d'interconversion entre différentes structures isomères de ces composés (Chap. IV).

III - ISOMERISATION POLYEDRIQUE

Examinons ce phénomène,très courant en pentacoordination, que Muetterties et Schunn (1966) appellent "la non rigidité stéréochimique des structures pentacoordinées ". En effet,nous avons bien fait remarquer,au début de ce chapitre,la faible différence d'énergie existant entre les deux structures, bipyramide trigonale, et pyramide à base carrée : cette différence est du même ordre de grandeur que l'énergie d'association à l'état liquide. Il en résulte que,dans certaines conditions (la mise en solution par exemple),un processus permet l'interconversion entre ces deux structures et le passage d'une pyramide trigonale à une autre.

Ce phénomène n'est qu'un cas particulier d'isomérie polyédrique qui nous est mieux connue par l'une de ses conséquences : la racémisation d'un édifice optiquement actif. Pour le tétraèdre, on sait que l'énergie d'activation d'un tel phénomène varie dans de larges limites (Rauk et coll., 1970);elle est voisine de 30 Kcal/mole dans la racémisation de $CH_3(n.C_3H_7)P\text{-}C_6H_5$ (Horner, 1964). Pour la bipyramide trigonale,l'isomérisation est relativement facile puisque,d'après Mahler et Muetterties (1965) dans PF_3Cl_2, elle nécessite,à -70°C,une énergie d'activation de 7,2 Kcal/mole ; cette énergie est de l'ordre de 20 Kcal/mole dans des spirophosphoranes (Hellwinkell, 1968), (Houalla et coll., 1969) et des spiroarsanes (Goldwhite,1970),(Casey et Mislow,1970).

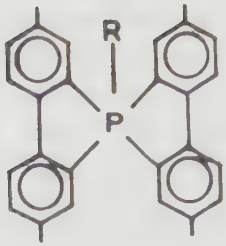
Ce phénomène d'isomérisation est expérimentalement mis en évidence

par la résonance magnétique nucléaire,utilisée à différentes températures. Ainsi,en résonance du phosphore, le signal de ^{31}P de Me_2NPF_4 ne montre plus à -50°C la multiplicité (triplet de triplet) qu'il présentait à -100°C ; en effet le signal obtenu à -50°C est un quintuplet (1-4-6-4-1) dû à un couplage du noyau ^{31}P avec les quatre ^{19}F qui,à cette température,apparaissent équivalents. La constante de couplage J P-F est égale à la moyenne (J P-F = 834 Hz) des deux constantes J $P-F_{ax}$ et J $P-F_{éq}$ déterminées à plus basse température (Whitesides et Mitchell, 1969).

Pour expliquer ces faits expérimentaux, il faut que les liaisons axiales et équatoriales de la bipyramide trigonale puissent s'échanger rapidement.L'observation par RMN du phénomène implique que la vitesse d'échange des liaisons axiales et équatoriales soit grande par rapport à l'échelle des temps de la RMN. En fait, d'après Kessler (1970), cette manière de s'exprimer est incorrecte : en effet,la constante de vitesse étant fonction de l'enthalpie libre d'activation ($\Delta G^{\ddagger}$), le phénomène doit être décrit en termes de thermodynamique statistique. Si,à la température de l'expérience, le nombre de molécules activées qui subissent l'échange par unité de temps (fréquence de passage d'une bipyramide à l'autre) est grand, les sites équatoriaux et axiaux apparaîtront équivalents pour la RMN ; en revanche,si le nombre de molécules franchissant par unité de temps la barrière d'énergie est petit, le spectre de RMN traduira alors l'inéquivalence entre les liaisons axiales et équatoriales de la structure stable.

Dans l'étude des stéréomutations,la température joue un rôle prépondérant ; ce phénomène dépend également de facteurs électroniques et stériques. Ainsi,dans PF_5,la grande facilité de l'échange, même à très basse température, peut s'expliquer par le fait que le passage d'un atome de fluor d'une position axiale à une position équatoriale ne nécessite qu'un très faible apport d'énergie. En revanche, en passant de PF_5 à F_3PHCH_3,le remplacement de deux atomes de fluor par un atome d'hydrogène et un groupe CH_3, tous deux moins électronégatifs que F, accroit l'énergie d'activation et rend de ce fait l'échange des liaisons axiales-équatoriales plus lent (ou infréquent selon la terminologie de Kessler) à la température ambiante, de telle sorte que la RMN de ^{19}F distingue les deux types de noyaux fluor (Goodrich et Treichel, 1968).

Dans les spirophosphoranes d'Hellwinkell (1966),c'est l'encombrement stérique du substituant non cyclique qui permet ou empêche l'isomérisation de la molécule à la température ordinaire :

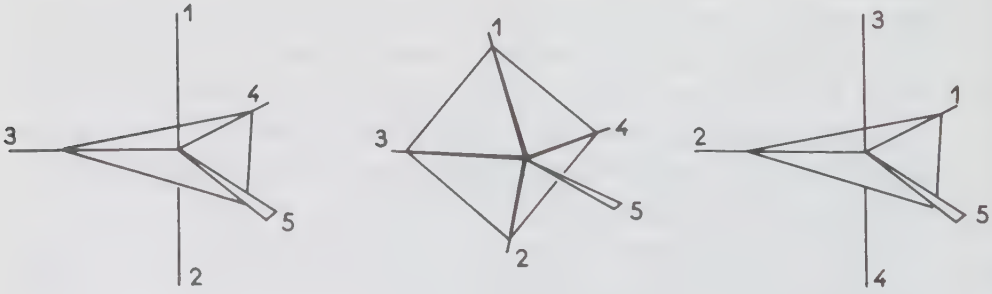


Quand le substituant R est un phényle, l'échange entre liaisons axiales et équatoriales est facile puisque, dans ce cas, les cinq atomes liés à P ont même électronégativité. Les quatre groupes CH_3- apparaissent équivalents pour la résonance magnétique protonique et donneront un singulet.

Si R est un groupe naphtyle, la grosseur de ce substituant est suffisante pour diminuer notablement la fréquence de l'échange et rendre les quatre méthyles deux à deux inéquivalents pour la RMP.

Pour expliquer l'échange des liaisons axiales et équatoriales, divers mécanismes ont été proposés : celui qui est le plus communément admis est le processus de Berry appelé pseudorotation. Dans ce mécanisme l'isomérisation d'une bipyramide en une autre passe, sans rupture de liaison, par un état intermédiaire qui est la pyramide tétragonale (Holmes et Dieters 1968). Le processus de Berry (1960), peut se schématiser ainsi :

deux liaisons équatoriales, qui faisaient entre elles un angle de 120°, s'alignent, alors que les deux liaisons axiales se rapprochent à 120° l'une de l'autre. L'échange a donc lieu par une stéréomutation intramoléculaire autour d'une liaison équatoriale prise comme pivot comme le montre la figure ci-dessous :



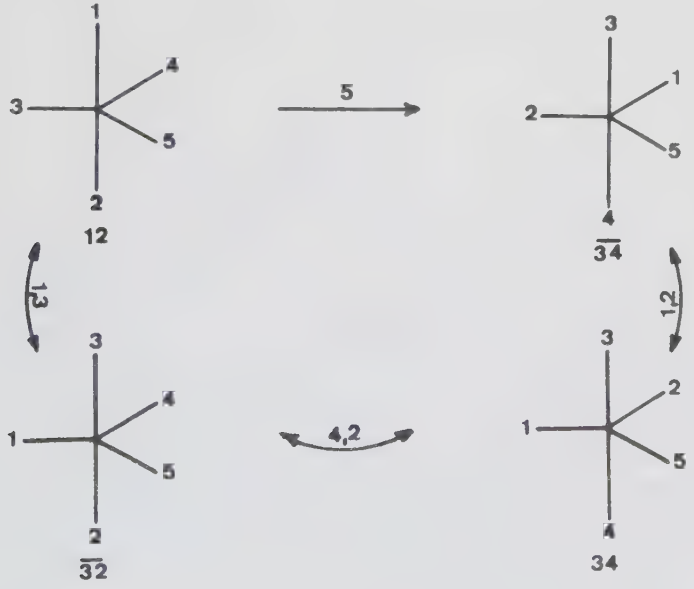
La pseudo-rotation autour de 5 pris comme pivot fait passer de la bipyramide trigonale 12 à $\overline{34}$, ce qui sera noté :

$$12 \xrightarrow{5} \overline{34}$$

Dans un récent travail, Muetterties (1969) propose cinq autres processus d'échange, parmi lesquels nous avons relevé ceux qui consistent à permuter, soit une liaison axiale et une liaison équatoriale, soit deux liaisons équatoriales, sans modifier les positions des trois autres liaisons.

Pour notre part, dans la suite de ce travail, nous ne retiendrons que le processus de pseudoration de Bérry* qui, dans le cas précis de Me_2NPF_4 (Whitesides et Mitchell, 1969), a été confronté avec les autres et s'est avéré le plus probable ; il n'est d'ailleurs pas exclu qu'un autre mécanisme puisse être retenu dans le futur.

Une pseudo-rotation permet le passage d'une bipyramide trigonale à une autre molécule, isomère de la première. On remarquera qu'elle équivaut à trois permutations successives :



* Dans un travail récent, Ugi et coll. (1970), proposent un autre type de mécanisme d'isomérisation.

D'après le système de notation des bipyramides trigonales que nous avons proposé,il résulte que deux structures d'une même série se déduisent l'une de l'autre par un nombre pair de pseudo-rotations,alors qu'un nombre impair de pseudo-rotations est nécessaire pour relier deux bipyramides appartenant aux deux séries énantiomères.Il devient alors facile de désigner les différentes structures qui interviennent au cours d'un phénomène d'échange.Ainsi, la racémisation d'un phosphorane,quand elle s'effectue par ce processus,s'obtient par cinq pseudo-rotations,chacune des cinq liaisons étant prises successivement comme pivot.La figure ci-dessous représente le passage de la bipyramide 12 à son énantiomère $\overline{12}$ suivant le schéma :

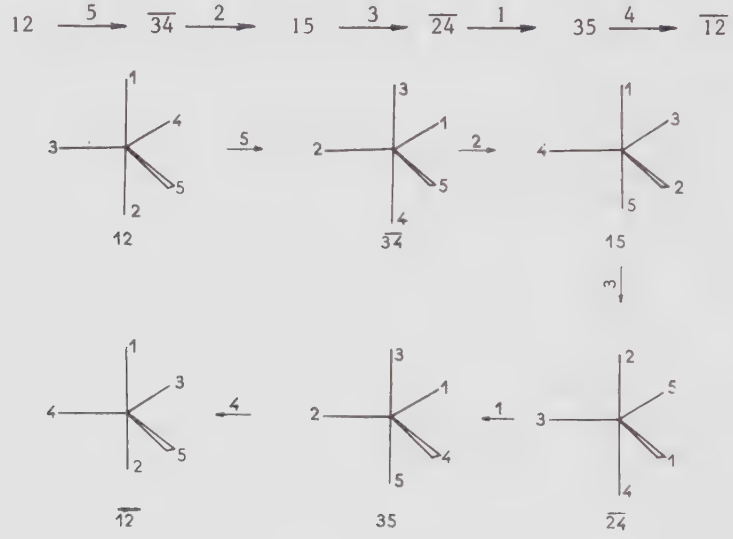


Figure I,1

Notons que,dans le cas général d'un atome de phosphore entouré de cinq substituants différents, il existe douze séries de cinq pseudo-rotations, permettant le passage de 12 à $\overline{12}$ (Lauterbur et Ramirez, 1968).

L'analyse de toutes les interconversions possibles entre les vingt bipyramides isomères, nécessite des schémas topologiques proposés par de nombreux auteurs : Lauterbur et Ramirez, 1968 - Gielen et coll.,1969 a et b Muetterties,1969 - DeBruin et coll.,1969 - Gorenstein et Westheimer,1970. Dans la figure I,2 sont reproduits les graphes de Lauterbur et Ramirez et de DeBruin et coll..

Cette vue d'ensemble sur la pentacoordination est certes imparfaite:elle avait pour objet de présenter les principaux aspects de la pentacoordination,appliqués aux composés organophosphorés.Nous avons mis en évidence

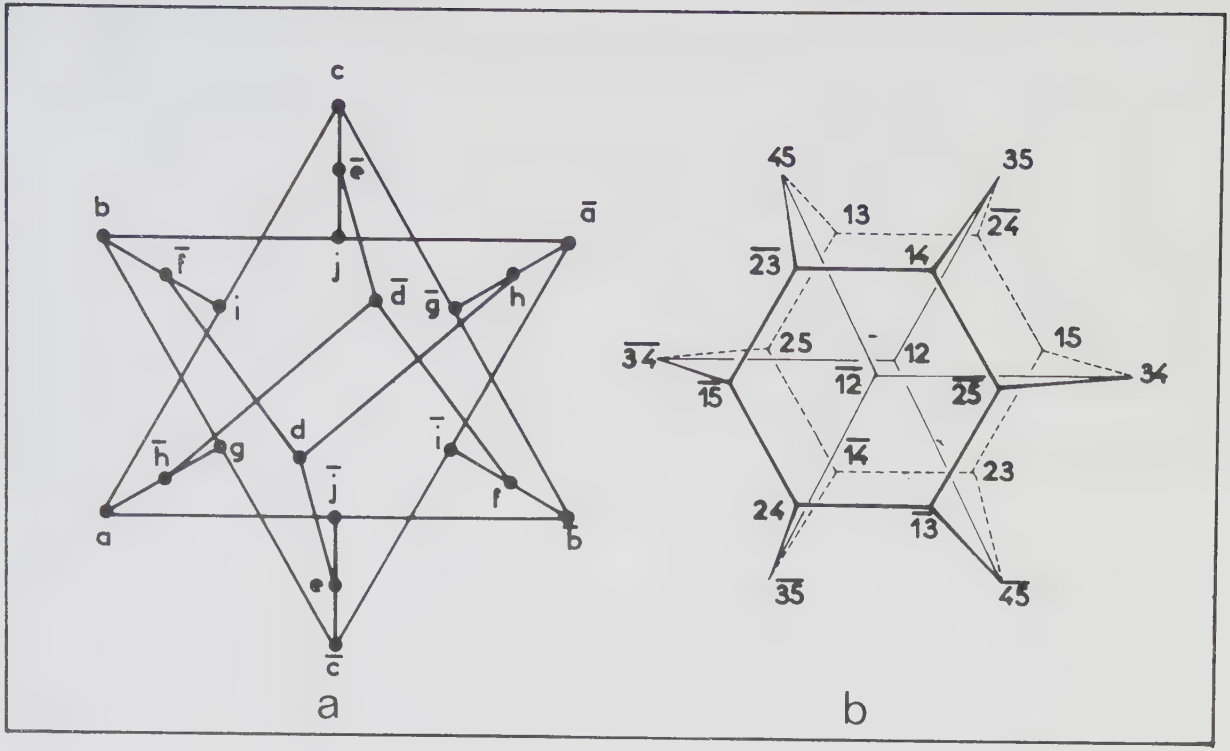


Figure I,2.

Schémas topologiques:(a) selon Lauterbur et Ramirez (1968)

(b) selon DeBruin et coll.,(1970).

trois faits essentiels :

a) - La bipyramide trigonale est la structure polyédrique admise pour la plupart des composés du phosphore pentavalent.

b) - La stabilité d'une bipyramide trigonale dépend d'une part de l'électronégativité des substituants liés à P, d'autre part des contraintes stériques qui interviendront plus particulièrement dans le cas des phosphoranes cycliques. Il en résulte de nombreux et intéressants problèmes stéréochimiques.

c) - La flexibilité de cette structure se traduit par un phénomène d'isomérie polyédrique mis en évidence par la résonance magnétique nucléaire et interprétée par un processus de pseudo-rotation intramoléculaire.

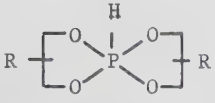
L'application de ces trois points à l'étude des spirophosphoranes à liaison P-H, fait l'objet des trois chapitres qui suivent.

- C H A P I T R E II -

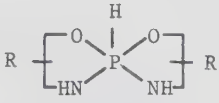
STRUCTURE SPIROPHOSPHORANIQUE

Le terme "spirophosphorane", employé pour la désignation de nos composés, implique la présence d'un atome de phosphore pentacovalent, inclus dans deux cycles bien distincts. Une telle appellation mérite d'être justifiée par un faisceau de données expérimentales prouvant, d'une part la pentacovalence du phosphore, d'autre part la structure spirannique de ces molécules. Cela nous paraît d'autant plus nécessaire que les premiers de ces dérivés furent décrits par certains auteurs (Nesterov et coll., 1963, Burgada, 1963 ...) sous une forme phosphite, qui se justifiait d'ailleurs par leur réactivité chimique.

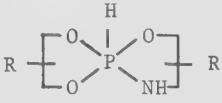
Considérons les composés des trois séries (A), (B) et (C), dérivant d' α-diols et d' α-aminoalcools à fonction amine primaire :



série (A)
de A1 à A11

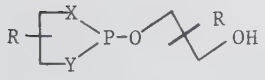


série (B)
de B1 à B8



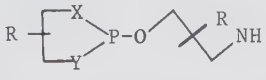
série (C)
de C1 à C17

Il peut correspondre à ces composés six types de dérivés dont la structure comporte un atome de phosphore tricoordiné ; nous les avons regroupés suivant les trois modèles ci-dessous, le cycle pentagonal représentant soit un cycle dioxaphospholane, soit un cycle oxazaphospholane :



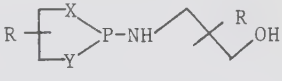
(a)

X = Y = O



(b)

X = O , Y = NH



(c)

Dans ce chapitre, nous nous proposons de démontrer, par spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire du phosphore et du proton, que la plupart de ces dérivés ont bien une structure spirophosphoranique.

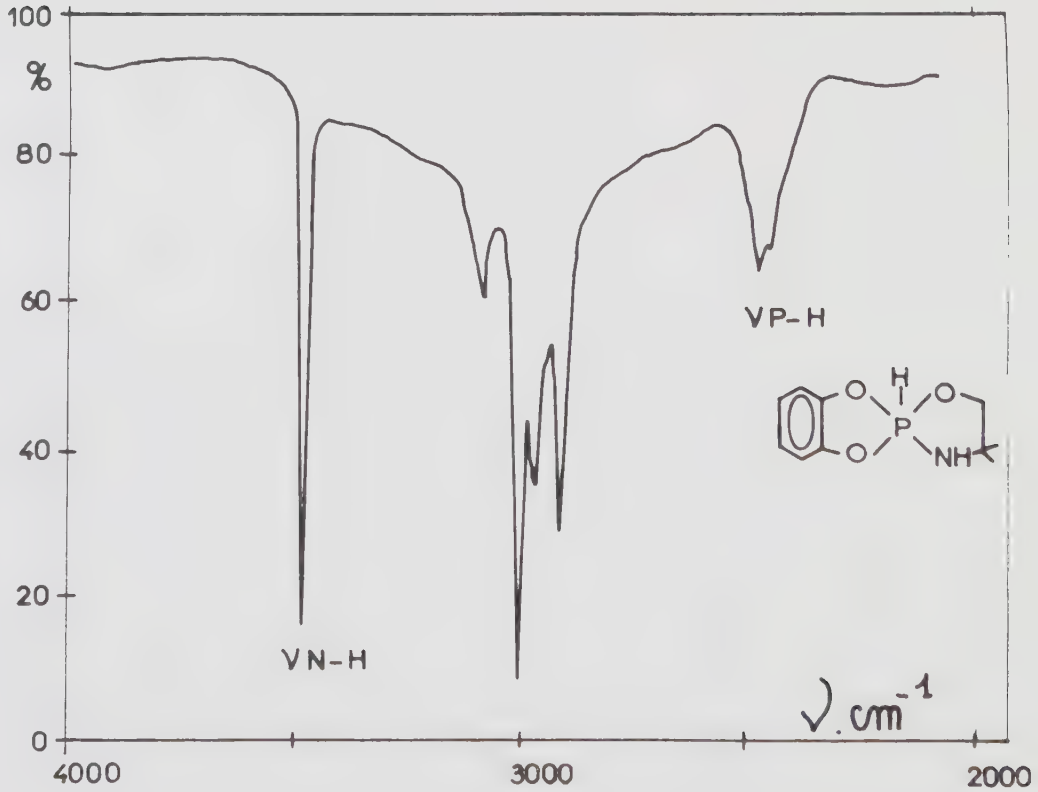


Figure II,1

Spectre infrarouge du composé C11 en solution dans le tétrachlorure de carbone.

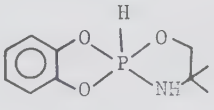
A) - SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Nous avons étudié tous les composés par spectrographie infrarouge, en réalisant pour chacun d'eux des spectres à l'état condensé (liquide entre lames de CaF_2 ou solide dispersé dans KBr) et en solution dans le tétrachlorure de carbone. Deux observations remarquables sont à noter :

- Tous ces composés présentent vers 2400 cm^{-1} une bande d'absorption large, correspondant à la vibration de valence d'une liaison P-H. (voir les tableaux I, II et III).

- Les dérivés (B) et (C), en solution dans CCl_4, possèdent en outre, vers 3480 cm^{-1}, une bande d'absorption très fine ($\Delta\nu 1/2 \simeq 16$ cm^{-1}), caractéristique d'une vibration νN-H libre (tableaux II et III).

Ces deux remarques sont essentielles car elles excluent, d'une part les structures phosphites (a) et (c), dont l'existence se serait manifestée par une bande d'absorption νOH libre (vers 3600 cm^{-1}), et d'autre part, la structure (b) dont le spectre IR présenterait une seconde bande d'absorption νNH correspondant au second mode de vibration du groupement NH_2, les deux bandes (symétrique et antisymétrique) étant en général distantes de 100 cm^{-1} (Mathis, 1970). Or, dans tous les cas, ni l'une ni l'autre de ces bandes d'absorption (νOH ou νNH_2) n'a été observée. Pour illustrer ce qui précède, nous avons choisi de représenter dans la figure II,1, le spectre IR (de 4000 à 2000 cm^{-1}) du composé C11 en solution dans CCl_4.



C11

I) - ETUDE DE LA LIAISON P-H

Pour l'ensemble de nos composés la vibration de valence νP-H se situe dans un domaine de fréquence compris entre 2360 et 2450 cm^{-1}. En règle générale la bande d'absorption est large, quelquefois double comme dans le composé B7 (tableau II,1) ; l'intensité intégrée (B_{P-H}) de cette bande varie notablement d'un composé à l'autre (voir tableau II,1).

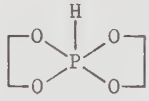
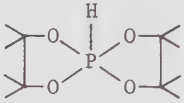
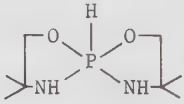
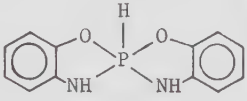
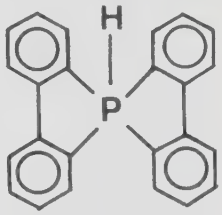
N°	Composés	νP-H CCl_4	$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$ cm^{-1}	10^{-7}.B P-H $mole^{-1}.cm$
A1		2410	31	0,43
A7		2387 2427	-	0,98
B2		2360	105	1,10
B6		2394 2436	-	0,78

TABLEAU II,1

Fréquence en solution dans CCl_4
Largeur à mi-hauteur ($\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$) et intensité (B_{P-H}) de la bande d'absorption νP-H pour 4 spirophosphoranes.

Contrairement aux composés du phosphore tétracoordinné du type $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!P(O)H$ et $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!P(S)H$, pour lesquels Wolf (1964) avait montré que la fréquence et l'intensité de la bande νP-H étaient sensibles à l'environnement moléculaire de P, nous n'avons pas observé pour nos dérivés, de variation cohérente entre les fréquences νP-H, en passant d'une famille à l'autre. Notons cependant que ces valeurs de νP-H se trouvent dans le même intervalle de fréquence que les composés du phosphore tétracoordiné déjà cités, alors que nous connaissons au moins deux phosphoranes ayant des valeurs de νP-H différentes:

F_4PH (Treichel et coll., 1967)
νP-H = 2485 cm^{-1}



(Hellwinkel, 1966)
νP-H = 2090 cm^{-1}

II) - ETUDE DE LA LIAISON N-H

Dans les composés des séries (B) et (C), la fréquence νN-H est élevée : elle varie de 3310 à 3390 cm^{-1}, à l'état condensé, et de 3470 à 3495 cm^{-1} en solution dans CCl_4 ; cette fréquence est, comparativement, plus élevée que la fréquence observée habituellement pour les amines secondaires, N alcoyle, et se rapproche de celle du pyrrole (3497 cm^{-1} dans CCl_4). Elle est également supérieure de 50 à 100 cm^{-1} à la fréquence νN-H déterminée par de nombreux auteurs (cités dans la monographie de Corbridge, 1969) sur des composés du type :

$>\!P - NHR$ $>\!P(O)NHR$ et $>\!P(S)NHR$

(R est un substituant alcoyle ou aryle non cyclique).

Dans le but de préciser ces observations, nous avons étudié, sur douze de ces dérivés, l'anharmonicité du vibrateur N-H et la variation de la fréquence νN-H dans divers solvants (Mathis et coll., 1969). Les résultats de cette étude concernant six des douze composés, sont consignés dans les tableaux (II,2 et II,3). L'examen d'ensemble de ces données nous permet de formuler les remarques suivantes :

a) - Pour les dérivés de la série (B), nous observons une seule bande νN-H pour les deux groupements fonctionnels N-H.

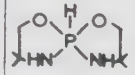
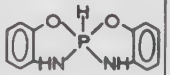
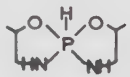
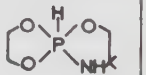
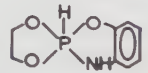
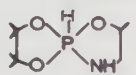
	 B2	 B7	 B3	 C2	 C3	 C5	Pyrrole
$\nu NH\ cm^{-1}$ (liq. ou sol.)	3360	3390 3345	3360 3470 (f)	3350 3460(f)	3310	3370 3485(f)	
$\nu_{0-1}\ cm^{-1}$ (CCl_4)	3465	3468	3473	3467	3474	3488	3497
$\nu_{0-2}\ cm^{-1}$ (CCl_4)	6788	6800	6805	6794	6811	6836	6855
$\Delta\nu_{1-2}\ cm^{-1} = \nu_{0-1} - \frac{\nu_{0-2}}{2}$	71	68	70,5	70	68,5	70	69,5
$\Delta\nu\ cm^{-1} = \nu_{CCl_4} - \nu_{liq.\ ou\ sol.}$	105	78-123	113	117	164	138	

TABLEAU II,2

Données de spectrographie dans l'infrarouge concernant le groupement NH de six spirophosphoranes.

b) - Pour certains dérivés (B10, C2, C9) à l'état liquide ou solide, nous observons, à côté de la bande νN-H associée intense, une bande νN-H libre due à une faible proportion de molécules non associées. En général, deux types d'associations intermoléculaires peuvent exister :

N-H..... O et N-H..... N

Pour préciser la nature de cette liaison hydrogène, nous avons comparé, pour chacun des six composés et le pyrrole, les abaissements des fréquences Δν et Δν' définis comme suit :

$\Delta\nu = \nu NH\ (CCl_4) - \nu N\text{-}H$ (solide ou liquide)

$\Delta\nu' = \nu N\text{-}H(CCl_4) - \nu N\text{-}H$ (autre solvant)

Les valeurs de Δν' du tableau II,3 montrent que cet abaissement de fréquence est plus important dans un solvant basique tel que la pyridine ($\Delta\nu' \simeq 200 \pm 30\ cm^{-1}$) que dans le dioxanne ou l'éther ($\Delta\nu' \simeq 130 \pm 60\ cm^{-1}$). La liaison hydrogène formée entre le groupement N-H du spirophosphorane et le site basique du solvant est du type N-H... N dans la pyridine, et du type N-H... O dans le dioxanne ou l'éther.

Les valeurs de Δν varient entre 105 et 160 cm^{-1} ($\Delta\nu \simeq 130 \pm 30\ cm^{-1}$); elles sont du même ordre de grandeur que l'abaissement de fréquence Δν' dans le dioxanne ou l'éther. Cela prouve, incontestablement, l'existence dans nos composés à l'état solide ou liquide, d'une association par pont hydrogène N-H...O, du même genre que celle qui s'établit entre le pyrrole et le dioxanne ($\Delta\nu' = 139\ cm^{-1}$) ou l'éther ($\Delta\nu' = 145\ cm^{-1}$).

c) - L'acidité du groupement N-H, appréciée par l'anharmonicité ($\Delta\nu_{1-2} = \nu_{0-1} - \frac{\nu_{0-2}}{2}$) du vibrateur N-H (tableau II,2), est voisine de celle du pyrrole ($\Delta\nu_{1-2} = 69{,}5\ cm^{-1}$) ; des mesures plus précises dans différents solvants (tableau II,3), selon la méthode de Cutmore et Hallam (1962), ont confirmé l'acidité de ce groupement et permis une comparaison entre les différents composés (voir Mathis et coll., 1969).

Solvants	B2	B6	B3	C2	C3	C5	Pyrrole
chloroforme	3462	3459	3473	3462	3463	3483	3486
Benzène	3458 3448	3420 3440	3466 3454	3458 3440	3430 3460	3471	3458
Dioxane	3389	3290	3395	3377	3310	3400	3353
Ether	3385 3470(f)	3275 3476(f)	3395 3478(f)	3365 3470(f)	3303 3480(f)	3390	3352
Pyridine	3302 3455(f)	3135 3440(f)	3314 3465(f)	3265 3455(f)	3150 3450(f)	3270	3219
$\underline{\Delta\nu}$	105	78-123	113	117	164	138	
$\underline{\Delta\nu'}$ diox.	76	178	78	90	100	88	139
$\underline{\Delta\nu'}$ éther	80	193	78	102	107	98	145
$\underline{\Delta\nu'}$ pyrid.	163	233	159	202	160	218	280

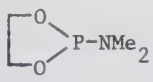
TABLEAU II,3

Fréquences νNH dans différents solvants ; comparaison des grandeurs $\Delta\nu$ et $\Delta\nu'$ définies dans le texte.

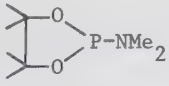
D'après cette dernière remarque, nous pouvons supposer que l'atome d'azote engagé dans un cycle, serait dans un état d'hybridation voisin de sp^2. La fréquence élevée et la faible anharmonicité du vibrateur N-H pourraient s'expliquer par la formation d'une liaison $p\pi - d\pi$, entre le doublet libre de l'atome d'azote et les orbitales d disponibles de l'atome de phosphore.

B) RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

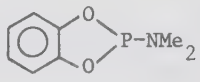
Il est maintenant bien acquis que les déplacements chimiques des noyaux de ^{31}P dépendent de la coordinance de l'atome de phosphore et de la nature des atomes directement liés à P : ainsi, d'après la compilation des $\delta^{31}P$ de Mark et coll. (1967), les composés dérivant du phosphore tricovalent couvrent la totalité des déplacements chimiques de ^{31}P connus, allant de -222 (PBr_3) à +419ppm (P_4) ; l'origine des $\delta^{31}P$ est constituée par une solution d'acide phosphorique à 85%. Ce large domaine peut s'expliquer par divers facteurs qui influencent le déplacement chimique de ^{31}P : électronégativité effective des atomes liés à P, angles des liaisons... etc. (Purdela, 1965, Lechter et Van Wazer 1966). Cependant, pour une famille de composés, le domaine de variation des $\delta^{31}P$ est plus restreint: par exemple, les noyaux ^{31}P des diméthylamino-2, dioxaphospholane-1,3,2 résonnent entre -150 et -140ppm suivant la nature des substituants sur le cycle dioxaphospholane :



- 144ppm

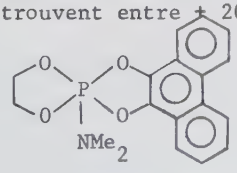


- 146ppm

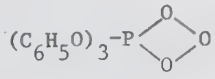


- 150ppm

De la même manière, pour les phosphoranes (P^V), les déplacements chimiques de ^{31}P s'étendent entre -29 et +189ppm, mais la grande majorité d'entre eux se trouvent entre + 20 et + 60ppm.



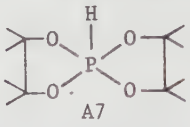
+ 20ppm



+ 60ppm

La RMN du phosphore, appliquée à l'étude de nos composés, démontre

sans ambiguïté leur structure phosphoranique. Pour cela examinons par exemple le spectre du dérivé A7 en solution benzénique.(fig. II,2)



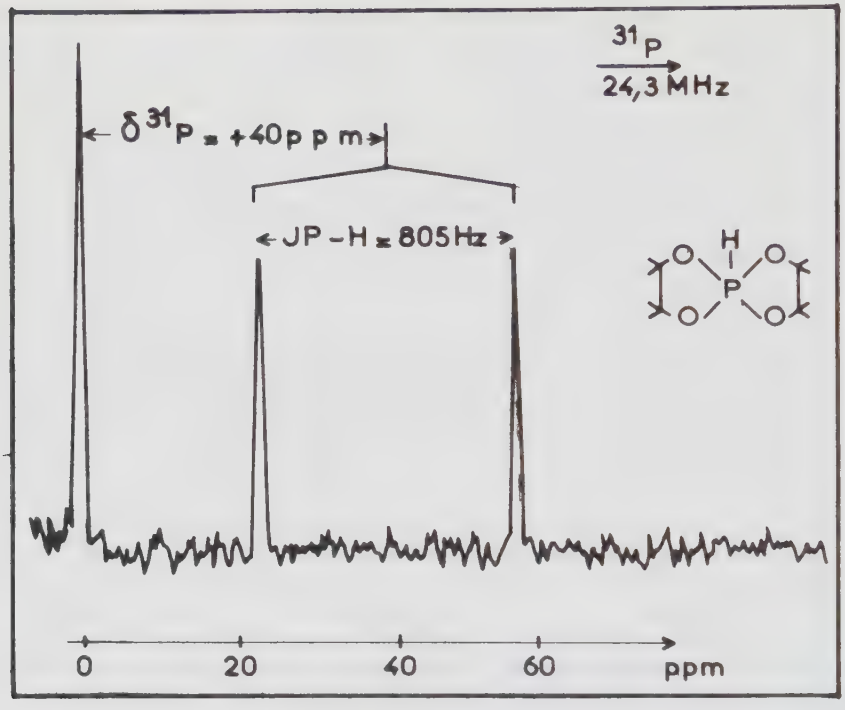
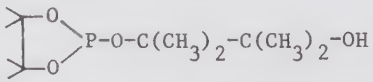


Figure II,2

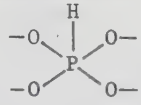
Il présente à champ fort un signal composé de deux pics d'égale intensité,distants de 805 Hz ; il ne peut s'agir que du couplage de spin entre le noyau ^{31}P et un atome d'hydrogène qui lui est directement lié : (J_{P-H} = 805 Hz). Ce signal a un déplacement chimique de + 40 ppm, valeur en accord avec un atome de phosphore pentavalent. Notons l'absence de signal à champ faible, ce qui exclut la structure phosphite :



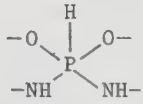
Pour la grande majorité des composés, les spectres obtenus sont comparables à celui-ci : les déterminations des $\delta^{31}P$ et J P-H sont présentées

dans les tableaux généraux I, II et III.

L'examen de ces trois tableaux montre une certaine cohérence entre les déplacements chimiques,qui nous paraît intéressante à expliciter. Ainsi, on peut observer que les domaines de résonance des spirophosphoranes (A) et (B) sont nettement séparés :

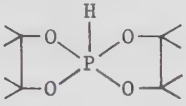


+ 25ppm < $\delta^{31}P$ < + 40 ppm



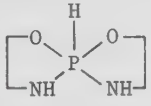
+ 50ppm < $\delta^{31}P$ < + 63ppm

Cela s'explique par un environnement atomique différent dans ces deux familles. Cependant,il est remarquable de constater que pour les dérivés de la série (C),les valeurs de $\delta^{31}P$ sont pratiquement égales à la moyenne arithmétique des $\delta^{31}P$ des composés (B) et (C) correspondants. L'exemple suivant peut être,en fait,généralisé :



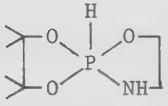
A7

+ 40ppm



B1

+ 54ppm

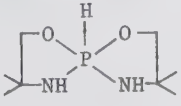


C6

$\delta^{31}P$ tr. : + 47,2 ppm

$\delta^{31}P$ calc. + 47 ppm

Déjà bien discernée par RMN de ^{31}P,la structure spirophosphoranique de nos composés va être totalement confirmée par la résonance magnétique protonique. La meilleure illustration nous est fournie par le spectre de résonance à 100 MHz du dérivé B2 en solution dans C_6D_6 (fig. II,3).



B2

Dans ce spectre,nous distinguons en allant vers les champs faibles, quatre types de signaux qui correspondent aux quatre sortes de protons de la molécule :

a) - deux singulets situés à 0,90 et 0,96ppm d'intensité respective 6 H ; nous les avons attribués aux quatre groupements $N-C-CH_3$

b) - un doublet élargi, dû au proton H-N-P couplé avec l'atome de phosphore $\delta^{1}H$ = 2,72ppm $^{2}J_{H-N-P}$ = 20Hz

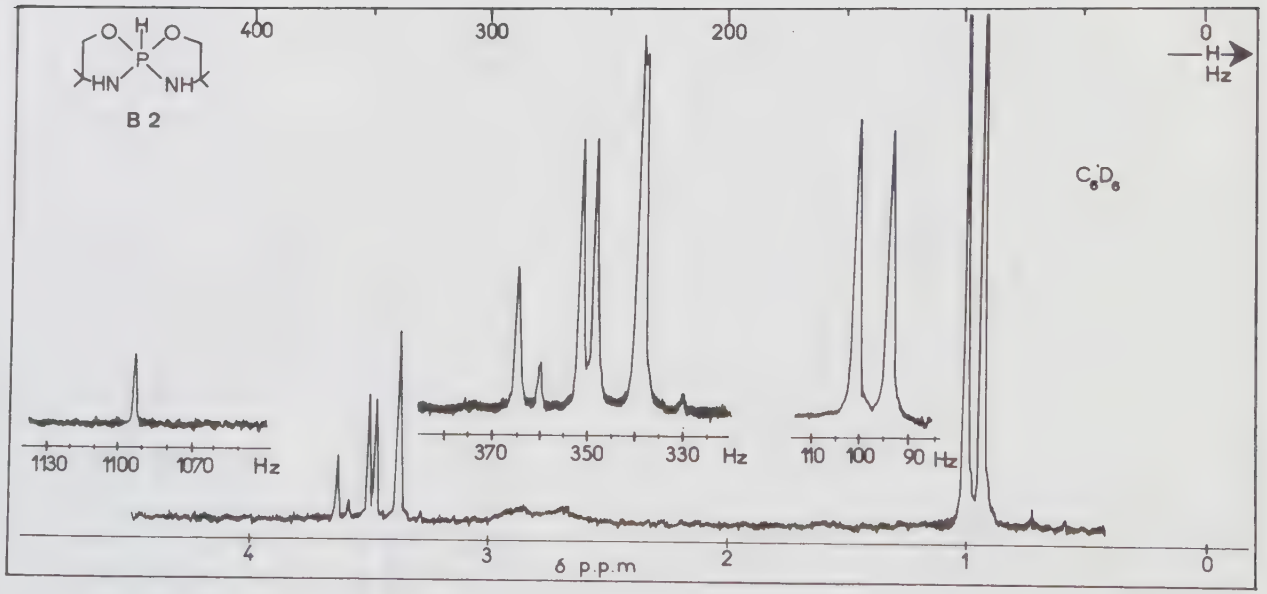


Figure II,3

Spectre de résonance magnétique protonique à 100 MHz du spirophosphorane B2.

c) - Un groupe de signaux d'intensité 4H, qui correspondent aux protons méthyléniques des deux motifs P-O-CH_2. Nous l'avons analysé comme la partie AB d'un système ABX (X = étant l'atome de phosphore) :

$$\nu_A - \nu_B = 5,9 \text{ Hz}$$

$$J_{AB} = 8,3 \text{ Hz} \qquad J_{AX} = \pm 11,9 \text{ Hz} \qquad J_{BX} = \pm 8,1 \text{ Hz}$$

d) - Un doublet situé à 7,2 ppm dû au proton lié à P. Nous retrouvons, avec une meilleure précision, la valeur du couplage déterminée par RMN du phosphore.

$$\delta H\text{-}P = 7,2 \text{ ppm} \qquad {}^1J\ P\text{-}H = 729 \pm 2 \text{Hz}$$

Pour toutes les déterminations de RMP, nous avons pris pour origine des déplacements chimiques le signal du tétraméthylsilane (référence interne) : les δ^1H sont comptés positivement en ppm vers les champs faibles à partir de l'origine (T.M.S.).

De cette description sommaire du spectre, nous retiendrons essentiellement :

- l'existence d'un seul doublet H-P. Cela montre que le proton est directement lié à P, dans une structure stable, dépourvue d'isomérie de conformation ou de position.

- l'équivalence des protons d'un même type lorsqu'on passe d'un cycle à l'autre : pour cela il faut que la molécule admette la liaison P-H comme axe de symétrie C_2.

- l'inéquivalence des protons O-CH_2 et des groupements $C(CH_3)_2$ d'un même cycle qui résulte de la structure spatiale de la molécule.

Ces trois observations sont en accord avec la structure bipyramide trigonale de la molécule, représentée ci-dessous, en tenant compte de la disposition des atomes autour de P, suivant la règle de l'électronégativité, et des contraintes de cycles.

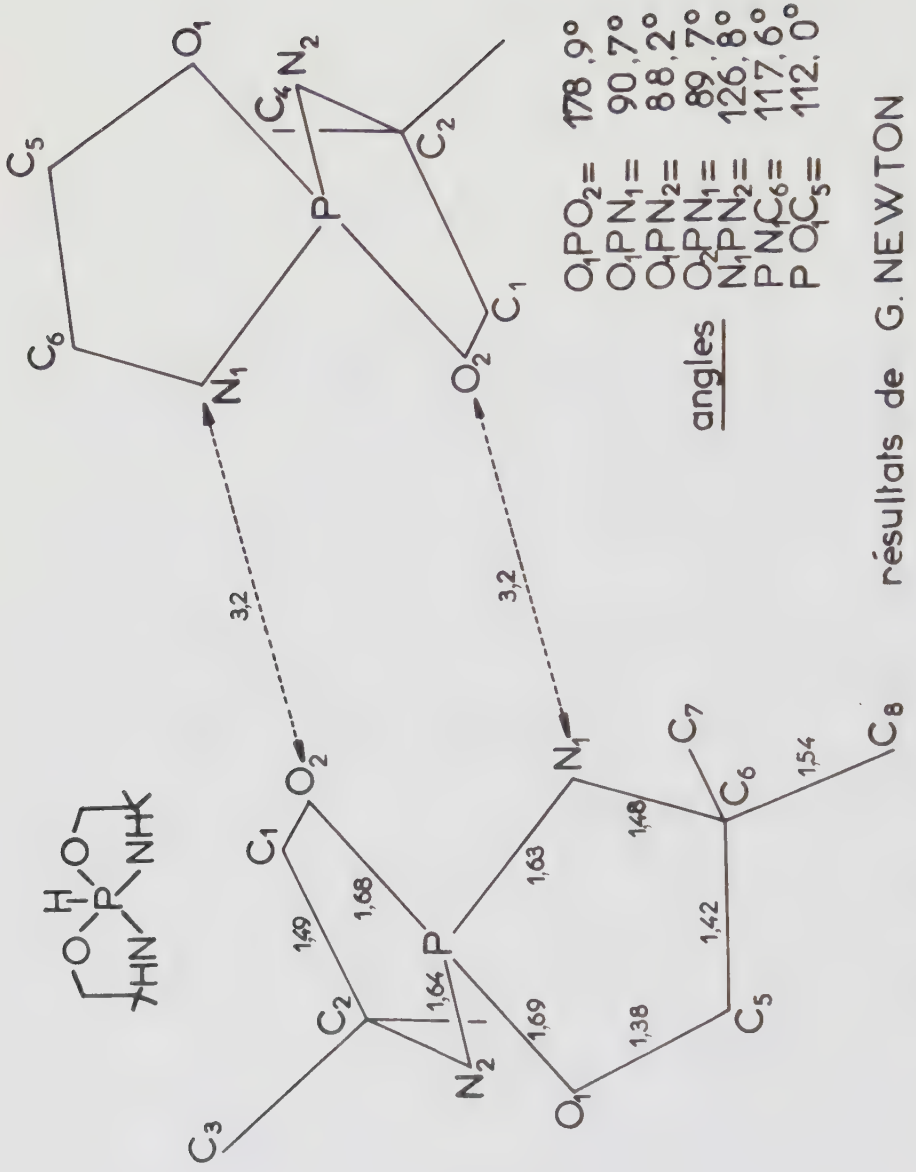
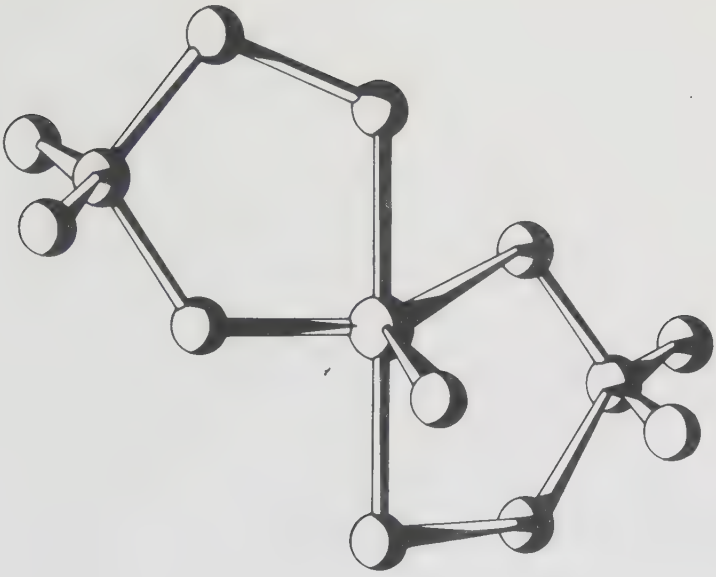


Figure II,4

Structure du spirophosphorane B2 d'après les déterminations aux rayons X de G. Newton. Les longueurs de liaisons sont données en A°.



Cette structure a été confirmée par une étude aux rayons X (Newton, communication personnelle, fig. II,4).

L'étude, par la résonance magnétique protonique, des autres composés de ce travail, n'est jamais venue contredire l'image que nous nous faisons de leur structure. Au contraire, la géométrie bipyramidale trigonale a été dans tous les cas confirmée, en particulier lorsque la résonance magnétique protonique a permis de caractériser les diastéréoisomères attendus en adoptant une telle géométrie.

- C H A P I T R E III -

STEREOCHIMIE

Le modèle moléculaire dont nous allons entreprendre l'étude stéréochimique est construit sur une bipyramide trigonale dont l'atome central est engagé dans deux cycles pentagonaux (phosphore spirannique). Au chapitre I, nous avons montré, d'une part la chiralité d'une telle structure, d'autre part, l'inéquivalence entre liaisons axiales et équatoriales de la bipyramide trigonale. Ces deux propriétés entraînent l'existence, dans les spirophosphoranes à liaison P-H, de deux types d'isomérie qui dépendent de la nature des groupes * attachés aux cinq liaisons de la bipyramide trigonale.

1°) - *Isomérie de position* :

Elle résulte de la possibilité pour un groupe de former soit une liaison axiale, soit une liaison équatoriale. Deux stéréoisomères se différencient alors, selon qu'un même groupe est lié au phosphore par une liaison axiale dans l'un, et par une liaison équatoriale dans l'autre.

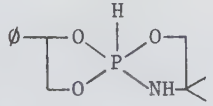
2°) - *Isomérie de type endo-exo* :

Elle apparaît chaque fois qu'un groupe possède au moins un centre chiral (carbone asymétrique), la présence de ce dernier sur une structure spirophosphoranique chirale crée une diastéréoisomérie caractérisée par la position d'un substituant de l'atome de carbone asymétrique, dans l'un ou l'autre des dièdres déterminés par les plans des deux cycles ; nous dirons qu'elle est de type endo-exo; cette appellation sera justifiée plus loin.

Dans l'étude qui suit, nous examinerons successivement ces deux types d'isomérie et terminerons par des exemples de spirophosphoranes où isomérie de position et isomérie endo-exo se trouvent combinées.

---

* Par groupe, nous entendons tout atome ou série d'atomes attachés à une liaison (règle de nomenclature U.I.C.P.A. , 1969) : par exemple, dans le composé suivant :



le cycle dioxaphospholane est constitué par les deux groupes $-OCH(C_6H_5)-CH_2O$ et $-OCH_2-CH(C_6H_5)-O$, le cycle oxazaphospholane par $-OCH_2-C(CH_3)_2-NH$ et $^2NH-C(CH_3)_2-CH_2-O$, l'atome d'hydrogène formant le cinquième groupe.

TABLEAU III,1.

1°) - Phosphoranes

12	13	14	15	$\overline{15}$	$\overline{14}$	$\overline{13}$	$\overline{12}$
23	24	25			$\overline{25}$	$\overline{24}$	$\overline{23}$
34	35					$\overline{35}$	$\overline{34}$
45							$\overline{45}$

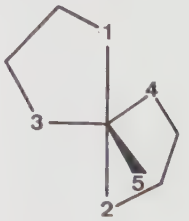
20 stéréoisomères

2°) - Spirophosphoranes

12	14	15	$\overline{15}$	$\overline{14}$	$\overline{12}$
23	25			$\overline{25}$	$\overline{23}$
34	35			$\overline{35}$	$\overline{35}$
45					$\overline{45}$

16 stéréoisomères

3°) Spirophosphoranes à liaison P-H



12	14	$\overline{14}$	$\overline{12}$
23			$\overline{23}$
34			$\overline{34}$

8 stéréoisomères

Dans les spirophosphoranes, les deux liaisons engagées dans un même cycle pentagonal ne peuvent être l'une et l'autre axiales ; par suite, les structures 13, 24, $\overline{13}$ et $\overline{24}$ sont interdites, ce qui réduit à 16 le nombre d'isomères configurationnels.

Si ce spirophosphorane possède une liaison P-H (5) située nécessairement dans le plan équatorial, les bipyramides 15, 25, 35, 45 et leurs énantiomères $\overline{15}$, $\overline{25}$, $\overline{35}$ et $\overline{45}$ sont également impossibles : le nombre de stéréoisomères stables n'est plus alors que de huit.

Les structures représentées sont celles de la bipyramide 12 dans les trois cas envisagés.

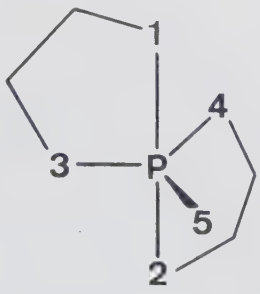
A) - ISOMERIE DE POSITION

I) - GENERALITES

Dans ce premier paragraphe, nous considèrerons le cas le plus général d'un spirophosphorane constitué de cinq groupes différents, l'un d'eux étant un atome d'hydrogène : ces groupes ne comportent pas d'atomes de carbone asymétriques qui introduiraient une isomérie de type endo-exo. Nous allons dénombrer les différents stéréoisomères de ce spirophosphorane et proposer un mode de représentation de ceux-ci.

L'examen du tableau III, 1, montre comment les vingt stéréoisomères d'un phosphorane (voir chap. I, page 25) se réduisent à seize pour un spirophosphorane et à huit si celui-ci possède une liaison P-H, celle-ci occupant toujours le plan équatorial. Ces isomères configurationnels se répartissent en deux séries énantiomères comprenant les bipyramides 12, 14 23, 34, $\overline{12}$, $\overline{14}$, $\overline{23}$, $\overline{34}$.

Ces huit stéréoisomères ne peuvent être représentés que par leur configuration relative, établie à partir d'une configuration, prise comme référence : la bipyramide trigonale 12 (définie page 25), dans laquelle les cycles pentagonaux sont formés respectivement à partir des liaisons 1,3 (impaires) et 2,4 (paires) :



12

Le choix des liaisons "impaires" et "paires" pour former les cycles pentagonaux, fixe les positions relatives de ces cycles dans l'espace. La configurationde la structure spirannique 12 se trouve ainsi bien définie.

Nous allons maintenant nous attacher à montrer comment, à partir de la bipyramide de référence 12, on peut passer aux sept autres structures. Nous utiliserons pour cela, le principe des permutations des deux liaisons

énoncé au chapitre I (page 26). Il existe deux types de permutations qui maintiennent la liaison P-H dans le plan équatorial, suivant qu'elles concernent deux liaisons de même nature (axiale-axiale, équatoriale-équatoriale) ou de nature différente (axiale-équatoriale). Examinons successivement ces deux cas.

1°) - *Permutations de liaisons de même nature, axiale-axiale ou équatoriale-équatoriale* :

Au nombre de quatre : trois dans le plan équatorial (3,4 , 3,5 , 4,5) et une entre liaisons axiales (1,2), elles ont pour effet de conduire à la structure énantiomère. Par exemple, la permutation des liaisons 3 et 4 (3,4) de 12 fait passer à la bipyramide $\overline{12}$, image spéculaire de 12.

12 **$\overline{12}$**

Il en serait de même pour la permutation des liaisons axiales 1 et 2 :

$$12 \quad \underset{\sim}{1,2} \quad \overline{21} \equiv \overline{12}$$

Ces différentes permutations établissent entre les deux structures 12 et $\overline{12}$, une relation d'énantiomérie que nous désignerons par le symbole $\underset{\sim}{e}$:

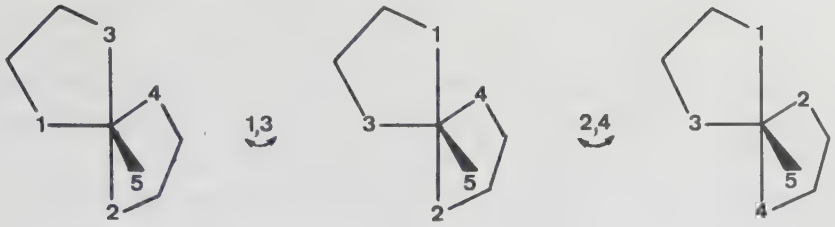
$$12 \quad \underset{\sim}{e} \quad \overline{12}$$

L'opération $\underset{\sim}{e}$ désignant le passage en série énantiomère, les huit bipyramides peuvent donc se grouper en deux séries énantiomères .

2°) - *Permutations de liaisons de nature différente* :

Cette opération s'effectue nécessairement entre liaisons axiale et équatoriale d'un même cycle, ce qui fixe à deux le nombre de ces permutations : 1 et 3 d'une part, 2 et 4 d'autre part : réalisées sur la bipyramide

12, elles conduisent aux structures $\overline{32}$* et $\overline{14}$:



Les trois structures 12, $\overline{32}$, $\overline{14}$ sont diastéréoisomères.

Remarquons que ces deux permutations ne changent pas la disposition des deux cycles sur la bipyramide trigonale : de plus, elle établit une relation de diastéréoisomérie entre les trois structures 12, $\overline{32}$ et $\overline{14}$, que nous avons rassemblées pour ces deux raisons dans une même série.

Nous parvenons à la quatrième bipyramide de cette série, en effectuant sur 12 le produit des deux permutations précédentes, ce qui donne la bipyramide 34 :

Les huit stéréoisomères d'un spirophosphorane, constitué de cinq groupes différents, se répartissent donc entre les deux séries énantiomères

---

* Notons que les bipyramides $\overline{32}$ et $\overline{23}$ sont superposables, donc identiques :

La première dérive de 12 par une seule permutation ($\overset{1,3}{\frown}$), alors que la seconde nécessite trois permutations ($\overset{1,3}{\frown}$, $\overset{2,3}{\frown}$ et $\overset{1,4}{\frown}$ par exemple). Dans la suite de ce chapitre, nous ne parlerons plus que des structures 32 et $\overline{32}$ au lieu de 23 et $\overline{23}$.

suivantes :

$$12,\ \overline{32},\ \overline{14},\ 34 \quad \text{et} \quad \overline{12},\ 32,\ 14,\ \overline{34}$$

On peut s'étonner de ne pas retrouver les deux séries énantiomères du tableau III, 1. En fait, ces dernières ont été établies formellement en groupant d'un côté, les quatre bipyramides désignées par les deux chiffres en position axiale, et de l'autre, les quatre structures énantiomères notées par ces deux chiffres surlignés.

Dans une même série, deux diastéréoisomères se déduisent l'un de l'autre par permutation des liaisons axiale-équatoriale d'un ou de deux cycles spirophosphoraniques. Cette isomérie de position résulte en fait, des deux possibilités de branchement d'un cycle, constitué de deux groupes différents, sur l'édifice chiral représenté par la bipyramide trigonale.

Signalons que l'isomérie de position n'est pas exclusivement réservée à la bipyramide trigonale: d'autres polyèdres (bipyramide à base carrée, pyramide tétragonale...) présentent aussi ce type d'isomérie.

Dans un but de systématisation, il nous a semblé utile de rassembler sur un graphe les huit stéréoisomères et les permutations qui les unissent. Nous avons vu qu'il existait pour chaque structure trois permutations : e , 1,3 , 2,4 ; puisqu'une permutation relie deux bipyramides, le nombre total d'opérations nécessaires pour décrire complètement le système est donc de douze ($\frac{3 \times 8}{2}$) . Pour cette description, le modèle topologique nous paraissant le plus approprié consiste à placer les huit stéréoisomères aux sommets d'un cube, chaque arête représentant l'une des trois permutations citées ci-dessus (figure III, 1).

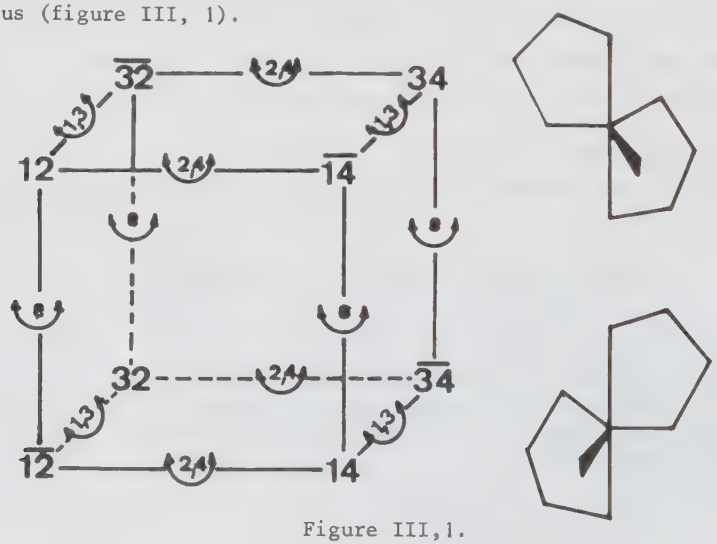
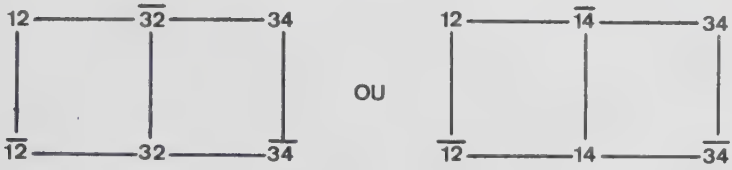


Figure III,1.

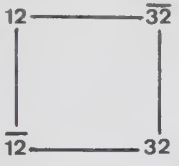
Sur ce graphe, les arêtes verticales du cube expriment la relation d'énantiomérie, alors que les arêtes horizontales traduisent la diastéréoisomérie due à l'isomérie de position. Sur chacune des faces horizontales du cube nous trouvons quatre bipyramides dont les cycles occupent la même disposition spatiale par rapport à la liaison P-H .

Trois cas particuliers peuvent être envisagés :

a) - L'isomérie de position se manifeste sur les deux cycles pentagonaux, mais ceux-ci sont de même nature. Les permutations 1,3 et 2,4 sont alors équivalentes, ce qui rend les structures 32 et 14 identiques de même que $\overline{32}$ et $\overline{14}$. Les six stéréoisomères possibles sont représentés par la juxtaposition de deux carrés obtenus en confondant les sommets 32 et 14 ainsi que $\overline{32}$ et $\overline{14}$



b) - Un seul cycle (1,3 par exemple) présente l'isomérie de position. Seules sont distinctes les structures obtenues par permutation des liaisons de ce cycle, ce qui nous conduit à quatre stéréoisomères seulement : nous les retrouvons notés aux sommets d'une face verticale du cube :



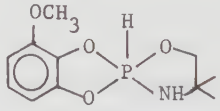
c) -Aucun des cycles ne présentent d'isomérie de position. Dans ces conditions, toutes les structures ayant la même disposition spatiale des cycles sont identiques, c'est à dire que les quatre sommets d'une face horizontale se regroupent en un point, 12 par exemple. Seule la relation d'énantiomérie représentée par l'arête **12—$\overline{12}$** subsiste

L'application de ces considérations stéréochimiques aux spirophosphoranes de cetravail sera développée au cours de ce chapitre.

II) - ETUDE DE L'ISOMERIE DE POSITION SUR QUELQUES EXEMPLES DE SPIROPHOSPHORANES :

Dans les généralités du paragraphe précédent, nous avons considéré un atome de phosphore pentacovalent spirannique, lié à cinq groupes différents ne comportant pas de carbone asymétrique ; dans ce cas précis, nous ne possédons qu'un seul type de spirophosphorane présentant l'isomérie de position : il s'agit de composés (C) dérivant de pyrocatéchines monosubstituées :

Considérons dans cette famille de composés le spirophosphorane C 15 :



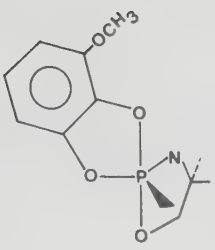
C15

Dans une structure stable, l'atome d'azote ne peut pas occuper une position axiale (règle de Muetterties). Il en résulte que le cycle oxazaphospholane, bien que formant deux groupes différents, ne présente pas d'isomérie de position. Ce n'est pas le cas pour le cycle benzodioxaphospholane, constitué également de deux groupes différents, et pour lequel les atomes d'oxygène ont des électronégativités très proches. Si on convient de brancher ce cycle sur les positions 1 et 3 et de numéroter 1 l'atome d'oxygène en α du substituant méthoxy sur le cycle aromatique, les quatre stéréoisomères seront 12, $\overline{32}$, $\overline{12}$ et 32 (voir cas particulier b).

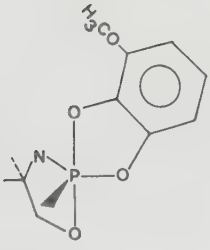
Les quatre stéréoisomères de C15 formant deux couples de diastéréoisomères racémiques, apparaissent sur la figure III, 2. Pour les désigner, nous avons utilisé des lettres avec les conventions suivantes :

- deux diastéréoisomères issus des bipyramides 12 et $\overline{32}$, seront notés respectivement par la même lettre, affectée d'un indice différent (a, a_1).
- ces lettres seront surlignées pour les diastéréoisomères qui dérivent des bipyramides $\overline{12}$ et 32. ($\overline{a}$, $\overline{a_1}$).

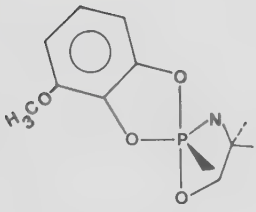
Remarquons que pour les deux énantiomères a et $\overline{a}$, le substituant OCH_3 est éloigné du plan équatorial, alors qu'il en est à proximité dans l'autre couple d'énantiomères a_1 et $\overline{a_1}$.



a

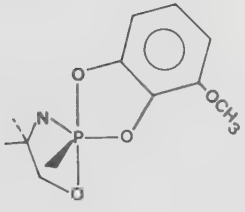


ā



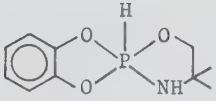
a_1

Figure III,2

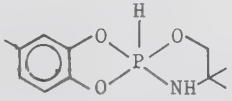


$\bar{a}_1$

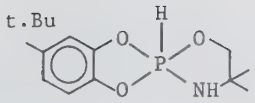
Une illustration concrète de l'isomérie de position est fournie par l'étude en résonance magnétique nucléaire des cinq composés suivants :



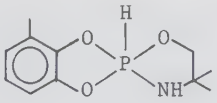
C11



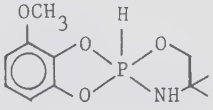
C12



C13



C14



C15

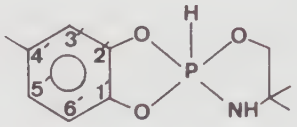
La présence d'isomères est recherchée par l'analyse des signaux de résonance magnétique protonique de trois sites différents que nous examinerons à tour de rôle :

- proton directement lié à P (H - P)
- substituant sur le cycle benzodioxaphospholane
- groupements méthyle $N\text{-}C(CH_3)_2$ du cycle oxazaphospholane.

1°) - *Proton directement lié au phosphore* :

Le spirophosphorane C11 ne présente pas d'isomérie de position. En solution dans C_6D_6, le signal du proton H-P, est un doublet centré à 7,83 ppm avec une constante de couplage $^1J_{H-P}$, de 830 Hz.

Les quatre autres composés sont, quant à eux, susceptibles de présenter une isomérie de position. Pour les dérivés C13, C14, et C15, le proton H-P est sensible à ce phénomène puisque son signal est formé de deux doublets ayant chacun une constante de couplage de l'ordre de 830 Hz (tableau III, 2). En revanche aucun dédoublement n'est observé sur le signal H-P du composé C12.



C 12

Ces observations montrent que la nature et la position du substituant du cycle pyrocatéchinique ont une influence sur le dédoublement attendu du signal H-P. Ainsi la substitution de la position 3' (C14 et C15) se traduit, quelle que soit la nature du substituant, par un dédoublement visible d'au moins une branche du signal H-P.

Pour une substitution en 4', le dédoublement est fortement lié à la nature du substituant. Inobservable pour un groupement CH_3 (composé C12), il atteint une valeur appréciable si on remplace le substituant CH_3 par ter. C_4H_9 (composé C14) (tableau III, 2).

2°) - *Substituant sur le cycle benzodioxaphospholane* :

Pour chacun des quatre composés (C12, C13, C14, C15) le substituant sur le cycle aromatique donne deux signaux d'inégale intensité. Comme pour le proton directement lié à P, ce dédoublement apporte la preuve de l'existence des deux diastéréoisomères. Le tableau III, 2, groupe les déplacements chimiques des substituants X : CH_3 (C12), ter. C_4H_9 (C13), CH_3 (C14) et OCH_3 (C15) pour chacun des deux couples de diastéréoisomères, ainsi que leurs proportions relatives, déduites aussi bien à partir des signaux de X que de ceux du proton H-P.

3°) - *Substituants méthyle sur le cycle oxazaphospholane* :

En règle générale, ces substituants ne sont pas sensibles à l'isomérie de position : les groupements $N\text{-}C\text{-}(CH_3)_2$ donnent deux singulets d'égale intensité séparés par 13 Hz (à 100 MHz) dans le composé C11 qui ne présente pas d'isomérie de position.

Ces mêmes groupements dans les composés C12, C13 et C14 donnent également deux signaux au lieu des quatre singulets normalement attendus. (voir tableau III2).

Sur ce tableau nous constatons que le dérivé C15 se différencie des autres composés. En effet les deux groupements CH_3 se présentent sous la forme de trois signaux (i, j et k) situés respectivement à 0,855, 0,750 et 0,72 ppm. L'intensité de (i) est égale à celles de (j) et (k) réunies : de plus, les intensités de (j) et (k) sont dans le rapport d'abondance des deux isomères (60 et 40%).

Cette allure implique que les signaux (j) et (k) appartiennent

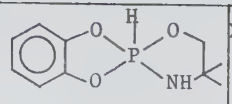
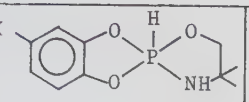
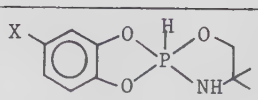
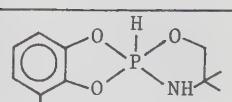
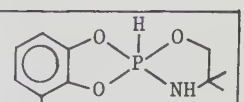
	 C11	 C12	 C13	 C14	 C15
% isomères	-	60 40	55 45	55 45	60 40
δ ^{1}H-(P)ppm	7,83	7,85	$8,00_5$ $7,99_5$	7,97 7,98	7,96 7,93
^{1}J H-P(Hz)	830	824	837 835	834 836	831 832
δ X ppm	-	2,13 2,08	$1,20_8$ $1,16_5$	2,16 $2,17_5$	3,52 $3,51_3$
δ N-C(CH$_3$)$_2$	0,77 0,64	0,82 0,71	0,85 0,76	0,82 0,72	i) $0,85_5$ j) $0,75_5$ k) $0,72$
Solvant	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6	C_6D_6

TABLEAU III,2.

Paramètres de résonance magnétique protonique

X = CH_3(C12), ter.C_4H_9(C13), CH_3(C14), OCH_3(C15).

chacun à un diastéréoisomère différent, les deux autres singulets étant confondus en (i). Il résulte que l'écart entre les signaux des deux méthyles $N\text{-}C(CH_3)_2$ n'est pas le même entre les deux diastéréoisomères : 10 Hz pour l'un, 13,5 Hz pour l'autre.

En définitive, il importe de remarquer que le seul cas où les signaux des groupements $N\text{-}C(CH_3)_2$ ont été sensibles à l'isomérie de position est celui où le substituant pyrocatéchinique est le groupement méthoxy, qui est très différent des groupes alcoyle, tant du point de vue donneur d'électrons, que des effets d'anisotropie magnétique.

Nous terminerons cette étude de résonance magnétique protonique par l'analyse des signaux des protons méthyléniques $O\text{-}CH_2$, du cycle oxazaphospholane commun à tous ces dérivés. Ces deux protons sont couplés entre eux d'une part, et avec le noyau de phosphore d'autre part, de sorte qu'ils constituent la partie AB d'un système ABX. Nous avons étudié ce système pour les trois composés C11, C12, C14.

Les signaux des protons OCH_2 ne présentent aucun dédoublement supplémentaire, dû à la présence de deux stéréoisomères. Cette observation, qui rejoint celle rapportée dans le paragraphe précédent, montre que les protons du cycle oxazaphospholane ne sont pas sensibles à l'isomérie de position créée par le cycle benzodioxaphospholane substitué.

Le tableau III 3, rassemble les paramètres $\nu_A - \nu_B$, J_{AX} et J_{BX} retenus, après analyse de la partie AB des différents systèmes ABX : les valeurs y figurant tiennent compte de la dispersion des données en fonction du solvant pour les composés C11 et C12, alors que pour C14, ne disposant que d'un seul enregistrement, ces paramètres ont été choisis par comparaison avec les deux autres composés.

COMPOSES	$\nu_A - \nu_B$ (Hz)	J_{AB} (Hz)	J_{AX} (Hz)	J_{BX} (Hz)
C11	6,0 à 13,4	8,2 ± 0,2	±20,2± 0,6	±6,7± 0,8
C12	6,86 à 13,6	8,5 ± 0,6	±20,5± 0,6	±6,1± 0,6
C14	14,4	8,4	±21	±6,9

TABLEAU III,3.

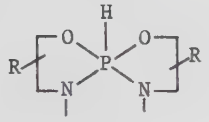
Ces dernières considérations terminent cette étude sur l'isomérie de position dans les spirophosphoranes pyrocatéchiniques. Nous retrouverons cette isomérie dans la troisième partie de ce chapitre, sur des exemples où elle se trouve combinée avec l'isomérie de type endo-exo.

B) - ISOMERIE DE TYPE ENDO - EXO

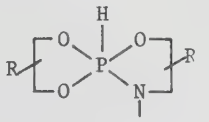
Nous étudierons cette isomérie dans les spirophosphoranes (B) et (C) dans les conditions suivantes :

- les atomes de carbone asymétriques sont situés sur les cycles oxazaphospholanes.

- le cycle dioxaphospholane de (C) ne présente pas d'isomérie de position.

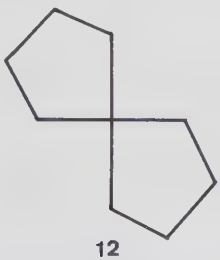


(B)

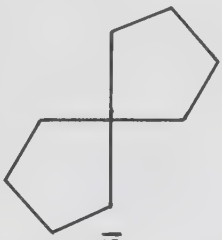


(C)

Nous nous trouvons dans le cas particulier où les structures spiraniques distinguables, sont représentées par les deux bipyramides trigonales 12 et $\overline{12}$ (voir cas (c) page 61), schématisées ci-dessous en projetant les cycles pentagonaux sur un plan perpendiculaire à la liaison P-H, dirigée vers l'observateur et non représentée :



12



$\overline{12}$

L'atome de phosphore possédant deux configurations inverses dans les structures 12 et $\overline{12}$, nous l'assimilerons, dans le décompte des isomères, à un atome de carbone asymétrique ; le nombre des stéréoisomères d'un spirophosphorane à n centres chiraux (phosphore compris) est alors donné par l'expression : 2^n.

Deux diastéréoisomères se distinguent par la position d'un substituant sur un atome de carbone asymétrique. Dans l'un, ce substituant est à l'intérieur du petit dièdre formé par les plans des deux cycles (position endo), dans l'autre, il est à l'extérieur de ce même dièdre (position exo).

Nous utiliserons les termes endo et exo par analogie avec les dérivés substitués du norbornane (voir fig. III, 3). Il était également possible d'employer la terminologie cis-trans pour désigner les positions relatives d'un substituant sur le carbone asymétrique, et de l'atome d'hydrogène lié

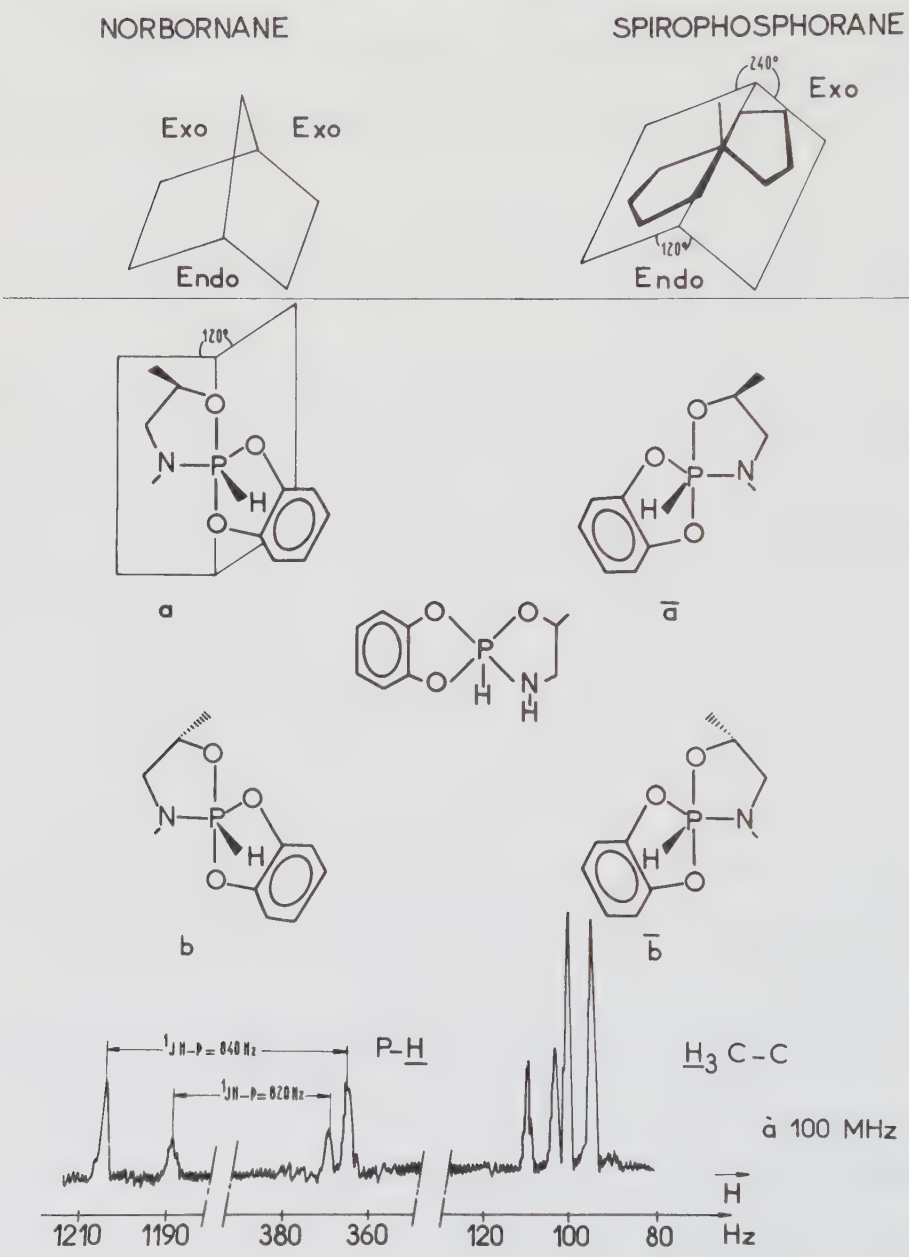

ISOMERIE EXO-ENDO
NORBORNANE
SPIROPHOSPHORANE
Exo
Exo
Endo
240°
Exo
120°
Endo
120°
a
ā
b
b̄
P-H
H3 C-C
à 100 MHz
H
1210
1190
380
360
120
100
80
Hz

Figure III,3

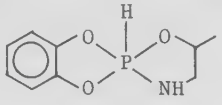
à P, par rapport au plan d'un cycle. La liaison P-H se trouvant à l'extérieur du petit dièdre (exo), la correspondance entre les termes susceptibles d'être employés est la suivante :

exo ou cis - endo ou trans.

L'étude de l'isomérie de type endo-exo sera limitée aux composés (B) et (C) présentant successivement un et deux atomes de carbone asymétriques. L'étude des spirophosphoranes à trois et quatre carbones asymétriques a fait l'objet d'un travail récent (Ferekh,1971) et ne sera pas abordée ici .

I) - SPIROPHOSPHORANES (C) A UN ATOME DE CARBONE ASYMETRIQUE

Considérons le composé C16 dans lequel le cycle oxazaphospholane dérive de l'amino-1 propanol 2 non dédoublé (R, S) :



C16

Il existe pour ce composé quatre (2^2) stéréoisomères figurant dans le tableau ci-dessous, établi à partir des bipyramides 12 et $\overline{12}$, et des configurations absolues R et S du carbone asymétrique : ces diastéréoisomères sont désignés par les lettres a, b et $\overline{a}$, $\overline{b}$ suivant qu'ils dérivent pour les deux premiers, de la bipyramide 12, et pour les seconds de la bipyramide $\overline{12}$.

Configuration du		Bipyramide trigonale	
		12	$\overline{12}$
Carbone asym.	R	a(exo)	$\overline{b}$(endo)
	S	b(endo)	$\overline{a}$ (exo)

La figure III, 3 représente les deux couples de diastéréoisomères racémiques (a, $\overline{a}$ et b, $\overline{b}$).

Pour une structure bipyramidale (12 ou $\overline{12}$), la position exo ou endo du substituant CH_3 sur le carbone asymétrique est fixée par la configuration (R ou S) de cet atome, et également par sa position en α d'un oxygène axial.

On remarquera que l'aminoalcool de configuration R, conduit aux deux diastéréoisomères a (exo) et $\overline{b}$ (endo), se différenciant par la configuration

absolue du phosphore : on peut passer d'une structure à l'autre, par épimérisation de cet atome, transformation qui consiste à permuter deux liaisons de même nature (axiale-axiale ou équatoriale-équatoriale).

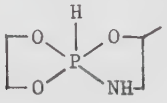
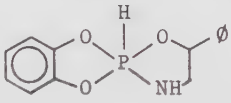
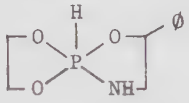
Pour obtenir les énantiomères de a et $\overline{b}$, il faut inverser simultanément les deux centres chiraux (P et C), ce qui est réalisé sur les structures $\overline{a}$ et b.

L'étude par résonance magnétique protonique de C16 met en évidence la diastéréoisomérie présentée par ce composé. Sur le spectre de RMP, à 100 MHz, d'un échantillon en solution dans le benzène deutérié, nous observons un dédoublement de presque tous les signaux. Ce dédoublement est particulièrement net sur les signaux du proton H-(P) et du groupement CH_3 porté par le carbone asymétrique, reproduits sur la figure III, 3. Pour chacun des deux diastéréoisomères présents dans la solution, dans les proportions 2/3.1/3, les paramètres suivants ont été déterminés :

δ^1H-(P) = 7,79 ppm $\quad {}^1J$ H-P = 840 Hz (2/3)

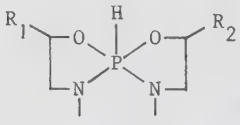
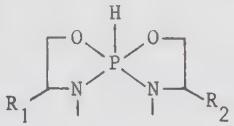
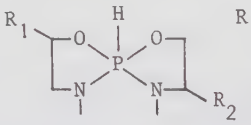
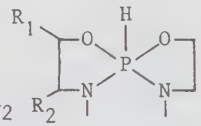
δ^1H-(P) = 7,74 ppm $\quad {}^1J$ H-P = 820 Hz (1/3)

D'autres grandeurs de RMN sont fournies dans le tableau III, 4 qui groupe tous les composés présentant l'isomérie de type endo-exo, et en particulier les trois spirophosphoranes suivants, dont l'étude est comparable à celle que nous venons d'exposer pour C16 :

II) - SPIROPHOSPHORANES (B) A DEUX ATOMES DE CARBONE ASYMETRIQUES

Dans le cas le plus général, quatre types de spirophosphoranes (B) peuvent être envisagés, suivant que les deux carbones asymétriques sont répartis entre les deux cycles, ou portés par un même cycle :

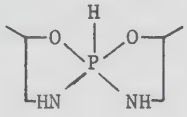
Pour chacun de ces types de composés, il existe huit (2^3) stéréoisomères apparaissant dans le tableau III, 5, dressé à partir des bipyramides 12 et $\overline{12}$ et des configurations absolues des deux atomes de carbone, sans tenir compte de leur position relative sur les cycles.

Bipyramide trigonale 12	Stéréoisomères		Bipyramide trigonale $\overline{12}$
Config. des deux C.asym.			Config. des deux C.asym.
R R	a	$\overline{a}$	S S
R S	b	$\overline{b}$	S R
S R	c	$\overline{c}$	R S
S S	d	$\overline{d}$	R R

TABLEAU III,5

Ces huit stéréoisomères forment quatre couples (a-$\overline{a}$, b-$\overline{b}$, c-$\overline{c}$, d-$\overline{d}$), de dia stéréoisomères racémiques.

Appliquons ces considérations générales à un exemple concret, représenté par un spirophosphorane du premier type dans lequel $R_1 = R_2 = CH_3$; il s'agit du composé B3 obtenu à partir de l'amino-1 propanol-2 racémique :



B3

La figure III, 4 représente les quatre diastéréoisomères possibles a, b, c et d construits sur la bipyramide 12. Nous remarquerons que deux d'entre eux (b et c) sont identiques : une rotation de 180° autour de la liaison P-H réalisée sur b conduit à c. Cela est dû à la particularité que présente B3, par rapport au cas général : les deux cycles oxazaphospholanes sont de même nature.

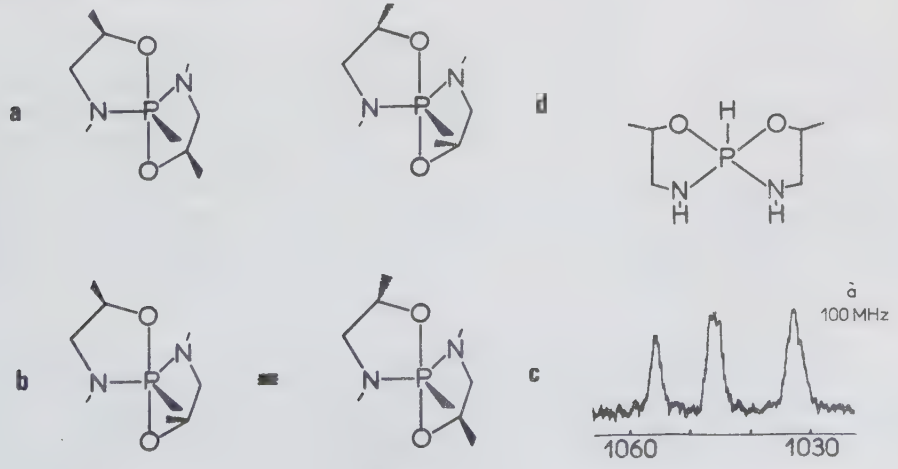


Figure III,4.

Le spirophosphorane B3 est donc formé de trois mélanges racémiques diastéréoisomères, que nous désignerons d'après les positions relatives des substituants CH_3 par rapport au petit dièdre :exo-exo (a et $\bar{a}$) exo-endo (b = c et $\bar{b} = \bar{c}$) et endo-endo (d et $\bar{d}$).

Les diastéréoisomères endo-endo et exo-exo, admettent la liaison P-H comme axe de symétrie d'ordre 2, car les atomes de carbone asymétriques ont même configuration absolue sur chacun des cycles (R ou S) (voir sur la fig. III, 4 les structures a et d). En revanche, la structure alternée endo-exo (b ou c) est dépourvue d'axe de symétrie car les deux carbones ont des configurations absolues différentes (R et S).

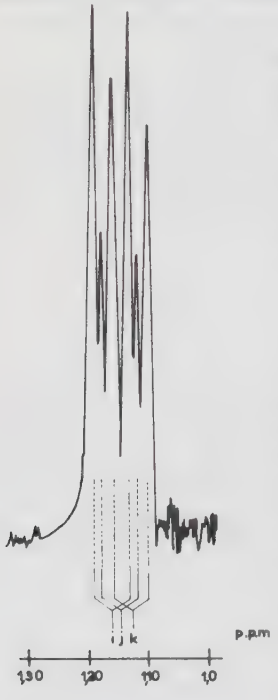


Figure III, 5

Les trois couples de diastéréoisomères racémiques de B3 ont été caractérisés par résonance magnétique protonique, en utilisant les signaux du proton H-(P) et ceux du groupement CH_3 (tableau III,4) :

1°) - Chacune des branches du doublet H-P séparées par environ 740 Hz, est constitué de trois pics distincts, dont les intensités respectives sont dans le rapport des nombres 3, 4, 3. La figure III,4 reproduit les signaux de la branche à champ faible de ce doublet.

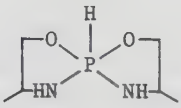
2°) - Pour les groupements CH_3 couplés avec le proton porté par le carbone asymétrique, nous devons nous attendre à la formation de quatre doublets : les deux substituants CH_3, de la structure endo-exo, étant inéquivalents en raison de l'absence d'axe de symétrie, donnent deux doublets, auxquels s'ajoutent les deux doublets appartenant aux diastéréoisomères endo-endo et exo-exo. En fait, nous observons sur le spectre, trois doublets (^3J H-H = 6 Hz) d'inégales intensités. L'allure de ce massif, reproduit ci-contre, peut s'expliquer en admettant qu'un des doublets de la structure alternée s'est confondue avec un des deux autres.

Notons les pourcentages des trois diastéréoisomères dans l'échantillon analysé par RMP : 30, 40 et 30% : cette répartition s'éloigne d'une distribution statistique qui aurait donné respectivement 25, 50 et 25% pour les diastéréoisomères endo-endo, exo-endo et exo-exo. Plusieurs recristallisations permettent de modifier ces pourcentages en 19, 55 et 26%. Dans les deux "triplets" dûs à H-(P), c'est le signal central qui augmente en intensité ; il est raisonnable de l'attribuer à l'isomère endo-exo qui possèderait alors les caractéristiques suivantes :

$\delta\,^1$H-(P) = 6,76ppm $\qquad\qquad$ ^1J H-P = 740 Hz

Il nous paraît intéressant d'examiner maintenant cette diastéréoisomérie dans un spirophosphorane du deuxième type tel que B4, qui se différencie du précédent, d'une part, par la position des atomes de carbone

asymétriques en α de l'atome d'azote, et d'autre part, par l'utilisation dans sa préparation d'un aminoalcool optiquement actif: le L amino-2 propanol (alaninol : $H_2N-CH(CH_3)-CH_2-OH$) où l'atome de carbone à la configuration S.



B4

D'après le tableau III, 5, ce composé est constitué des deux diastéréoisomères notés d et $\bar{a}$ dont les deux bipyramides de chiralité inverse sont représentées par la figure III,6. Notons sur cette figure que les deux substituants CH_3 sont en position endo dans le diastéréoisomère $\bar{a}$ (endo-endo) et exo dans l'isomère d. La structure alternée (endo-exo) est impossible, puisque l'étude précédente a montré qu'elle provenait d'un aminoalcool non dédoublé (R, S).

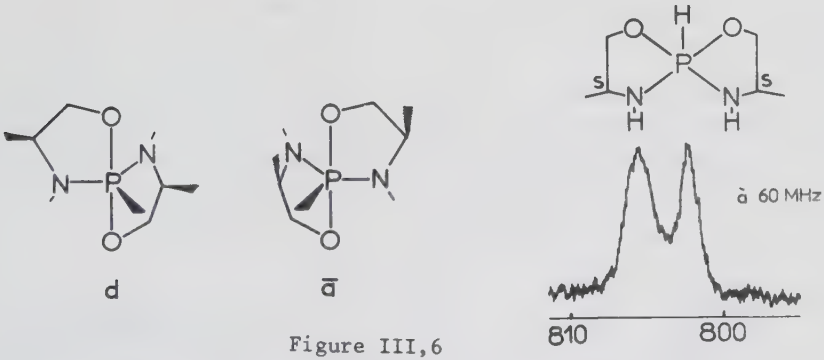


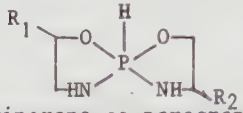
Figure III,6

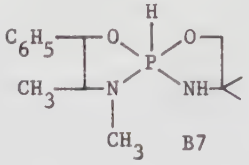
Le spectre de résonance magnétique protonique de B4 en solution dans le benzène deutérié, en particulier l'existence sur ce spectre de deux doublets CH_3 (tableau III, 4), confirme la présence des deux diastéréoisomères attendus (Burgada et coll., 1967).

Ce résultat prouve indirectement, qu'au cours de la synthèse du spirophosphorane B4, il n'y a pas eu inversion de configuration de l'atome de carbone asymétrique de l'aminoalcool. Si cela avait été le cas, on aurait observé sur le spectre la présence d'un troisième diastéréoisomère (endo-exo).

L'étude des diastéréoisomères de B3 et B4 montre que, pour une bipyramide trigonale donnée (12 par exemple), et une même configuration absolue d'un atome de carbone asymétrique (S), le substituant (CH_3) sur cet atome

est en position endo si ce carbone asymétrique est en α d'un oxygène axial et en position exo s'il se trouve en α d'un azote équatorial.

Les spirophosphoranes  étant inaccessibles du point de vue synthèse, nous terminerons ce paragraphe par un exemple du dernier type, dérivant de la (+) éphédrine ($HO-\underset{(1)}{CHC_6H_5}-\underset{(2)}{CHCH_3}-NHCH_3$) de configuration [1R,2S]; il s'agit du spirophosphorane suivant :



B7

D'après le tableau III, 5, il correspond à ce composé les deux diastéréoisomères notés b (12 - RS) et $\bar{c}$ ($\overline{12}$ - RS).

La (+) éphédrine (1R, 2S) étant une forme erythro de l'éphédrine, les deux substituants C_6H_5 et CH_3 sur les carbones asymétriques, seront donc, après cyclisation, du même côté par rapport au plan du cycle oxazaphospholane. Dans l'isomère b (bipyramide 12) ces substituants se trouvent à l'extérieur du petit dièdre (exo). L'isomère $\bar{c}$ ne se différenciant de b que par la configuration absolue de l'atome de phosphore (bipyramide $\overline{12}$), les deux substituants sont nécessairement en position endo comme nous le voyons dans la figure III, 7 ci-dessous.

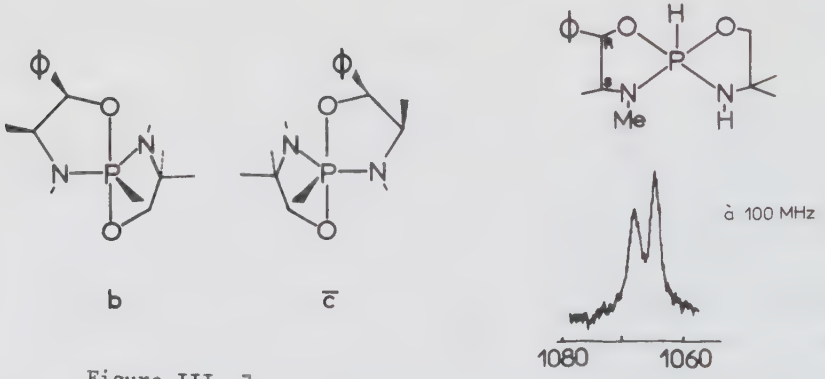


Figure III, 7

Les deux diastéréoisomères prévus sont mis en évidence par résonance magnétique protonique (tableau III, 4).

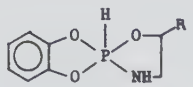
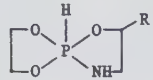
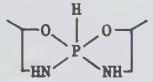
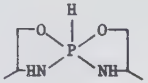
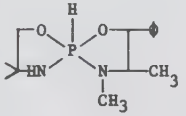
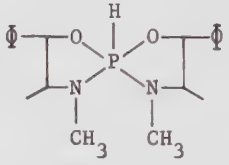
Spirophosphoranes	$\delta^{31}P$ ppm	nombre de diastéréo-isomères	%	H-P ^1J H-P Hz	H-P δ^1H ppm	$CH_3 - C - H$ δ^1H ppm	$CH_3 - C - H$ ^3J H-H Hz	Solvant
 R = CH_3	+ 35	2	75 25	840 820	7,79 7,74	0,97 1,06	6	C_6D_6
R = C_6H_5	+ 36	2	75 25	848 823	7,90 7,87			
 R = CH_3	+ 39,5	2	70 30	785 765	6,72 6,66	1,19 1,22	6	C_6D_6
R = C_6H_5	+ 40,8	2	65 35	794 770	7,08 7,02			
	+ 54,6	3	19 55 26	740	6,76	3 doublets i) 0,86 j) 0,845 k) 0,825	6	CCl_4
	+ 56	2	65 35	730 734		0,85 0,79.5	5,6	C_6D_6
	+ 64,5	2	55 45	756 765	7,14 7,16	0,65 0,58	6,5	$CDCl_3$

TABLEAU III,4.

Paramètres de RMN de sept spirophosphoranes présentant l'isomérie de type endo-exo.

En conclusion, nous venons de présenter sur quatre exemples , l'isomérie de type endo-exo dans les spirophosphoranes (B) et (C) : actuellement,nous connaissons une vingtaine de composés possédant cette isomérie : sept d'entre eux sont rassemblés dans le tableau III, 4 avec les paramètres de RMN les concernant. L'analyse de ces données nous suggère quelques remarques.

Dans la plupart des composés, la synthèse conduit dans les conditions opératoires choisies, au nombre de diastéréoisomères attendus dans des proportions non équivalentes, ce qui met en évidence la stéréosélectivité de la réaction ; pour notre part,nous n'avons, en aucun cas, isolé un énantiomère pur. Cependant,dans les spirophosphoranes de l'éphédrine,la synthèse est très souvent stéréospécifique : un des deux diastéréoisomères du spirophosphorane de la (+) éphédrine a été isolé par Ferekh et coll. (1970).



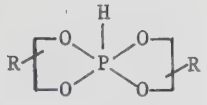
La résonance magnétique du phosphore à 24,3MHz ne permet pas de caractériser les différents diastéréoisomères d'un spirophosphorane par leur déplacement chimique ($\delta^{31}P$). En revanche,la résonance magnétique protonique à 100 MHz est sensible à cette diastéréoisomérie : en particulier la multiplicité du signal H-(P) révèle l'existence de structures diastéréoisomères. Les constantes de couplage (^1J H-P) et les déplacements chimiques (δ^1H-P) de chacune des structures ont été déterminées (tableau III, 4).

Ces paramètres varient d'un isomère à l'autre : en règle générale, nous constatons que le signal de résonance du proton H-(P) de l'isomère prédominant est situé à champ plus faible que le signal H-(P) de l'autre isomère. C'est aussi pour le premier diastéréoisomère que la constante de couplage (^1J H-P) a la plus grande valeur.

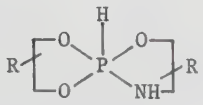
Il serait intéressant d'identifier les diastéréoisomères à partir des grandeurs de résonance magnétique protonique : cependant l'étude entreprise dans ce domaine n'est pas suffisamment élaborée pour être rapportée dans ce travail.

C) - SPIROPHOSPHORANES PRESENTANT LES DEUX TYPES D'ISOMERIE : ISOMERIE DE POSITION ET ISOMERIE ENDO - EXO.

Ce cas se rencontre dans les spirophosphoranes dérivant des familles (A) et (C) :



(A)

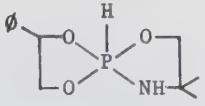


(C)

Dans cette étude nous envisagerons uniquement les composés où ces deux types d'isomérie sont introduits par le même cycle. Ceci se trouve réalisé lorsque le cycle dioxaphospholane possède au moins un atome de carbone asymétrique : en effet, l'atome d'oxygène en α de ce carbone asymétrique peut former soit une liaison axiale, soit une liaison équatoriale (isomérie de position), et un substituant sur le carbone asymétrique peut se trouver soit à l'intérieur soit à l'extérieur du petit dièdre constitué par les plans des deux cycles (isomérie endo-exo).

I) - SPIROPHOSPHORANES (C) A UN ATOME DE CARBONE ASYMETRIQUE

Nous choisirons comme exemple, le spirophosphorane C10 qui dérive du phényléthanediol non dédoublé (R, S) et du méthyl-2 amino-2 propanol :

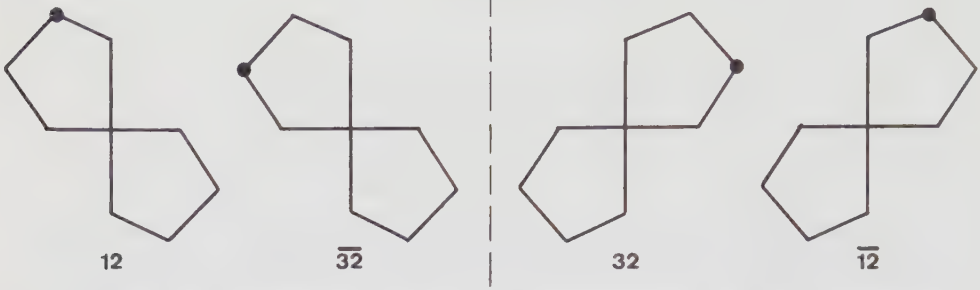


C10

Comme pour les spirophosphoranes "pyrocatéchiniques", il existe quatre structures spirophosphoraniques représentées par les bipyramides 12, $\overline{32}$, $\overline{12}$, et 32. Cependant, pour chacune de ces structures, l'atome de carbone asymétrique peut prendre les configurations R ou S, et le nombre total de stéréoisomères se trouve porté à huit (4 x 2).

Pour déterminer les structures respectives de tous ces isomères, nous conviendrons de numéroter 1 l'atome d'oxygène en α du carbone asymétrique, ce qui fixe la position de cet atome en α d'un oxygène axial dans les bipyramides 12 et $\overline{12}$, et en α d'un oxygène équatorial dans les bipyramides 32 et $\overline{32}$.

Nous avons groupé ci-dessous les quatre bipyramides 12, $\overline{32}$, $\overline{12}$ et 32 en matérialisant par un point la position du carbone asymétrique sur le cycle dioxaphospholane, la liaison P-H,non représentée,étant dirigée vers l'observateur.



Sur ces bipyramides, suivant la configuration absolue du carbone asymétrique (R ou S), le substituant C_6H_5 se trouvera en position endo ou exo : les huit stéréoisomères, qui forment quatre couples racémiques, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. Les quatre diastéréoisomères a, b, a_1 et b_1 sont représentés sur la figure III,8.

Bipyramide	Configuration absolue du C asymétrique				Bipyramide
	R	S	R	S	
12	a (exo)	b (endo)	$\overline{b}$ (endo)	$\overline{a}$ (exo)	$\overline{12}$
$\overline{32}$	a_1 (endo)	b_1 (exo)	$\overline{b_1}$ (exo)	$\overline{a_1}$ (endo)	32

En résonance magnétique protonique, la multiplicité du doublet H-P, en particulier de la branche à champ faible, confirme la présence des quatre diastéréoisomères en proportions quasi équivalentes (Sanchez et coll. 1971). Nous avons été fort surpris par ce dernier résultat : nous pensions en effet observer une stéréosélectivité plus marquée entre diastéréoisomères de type endo-exo, comme c'est le cas lorsque le carbone asymétrique est situé sur le cycle oxazaphospholane. A cet égard, la comparaison des spirophosphoranes C10 et C17 est très significative.

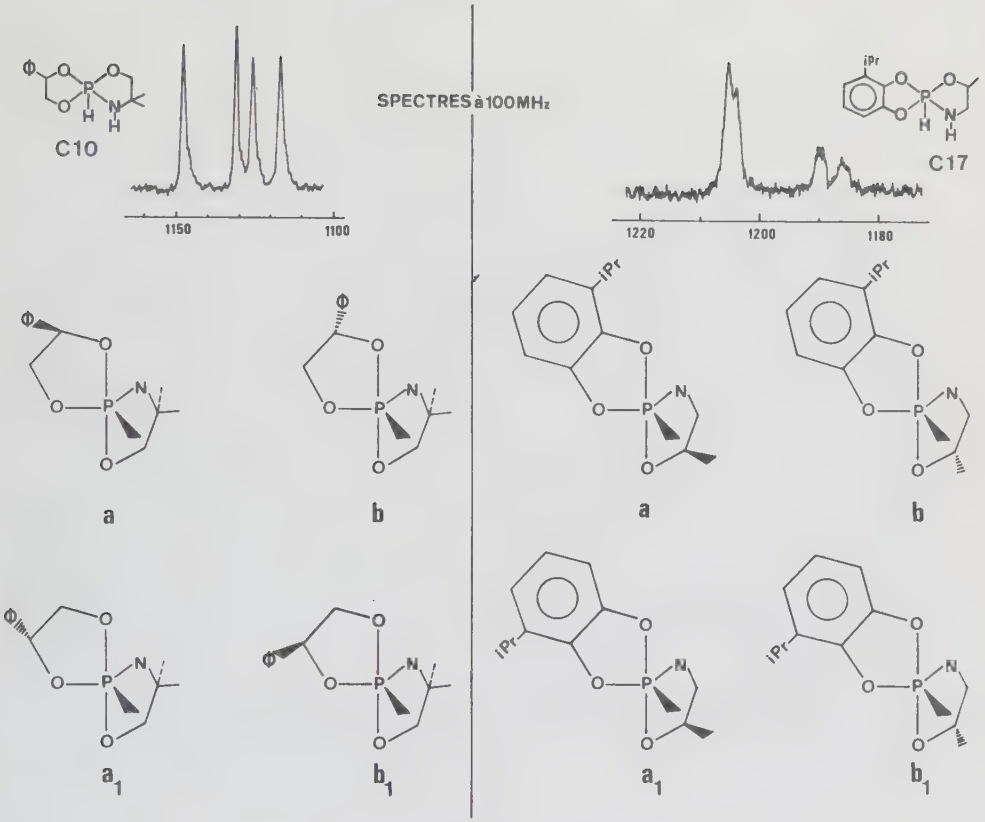
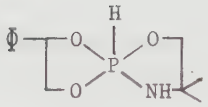
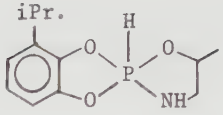


Figure III, 8 - Les quatre diastéréoisomères des composés C10 et C17.



C10



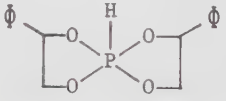
C17

Ce dernier composé est également un mélange de quatre diastéréoisomères racémiques (fig. III, 8) mais à la différence du premier, l'isomérie de position est introduite par le cycle pyrocatéchinique substitué, et l'isomérie endo-exo par le carbone asymétrique sur le cycle oxazaphospholane(Sanchez et coll.,1969).

La branche à champ faible du doublet H-(P) (fig. III, 8) reflète fidèlement la différence de nature entre ces deux types d'isomérie. En effet,comme nous l'avons déjà vu, l'isomérie exo-endo se traduit par une séparation de l'ordre de 20 Hz, entre les signaux H-P relatifs à chaque isomère (page 75). Dans le composé C17,cet écart se trouve entre les milieux des deux massifs d'inégale intensité, c'est-à-dire que nous retrouvons la stéréosélectivité introduite par ce type d'isomérie et observée dans tous les cas étudiés (voir tableau III, 4) . Nous remarquons alors que l'intervention de l'isomérie de position introduit un dédoublement supplémentaire qui diffère d'un isomère à l'autre : 1,5 Hz pour l'un, 4 Hz pour l'autre.

II) - SPIROPHOSPHORANES (A) A DEUX ATOMES DE CARBONE ASYMETRIQUES

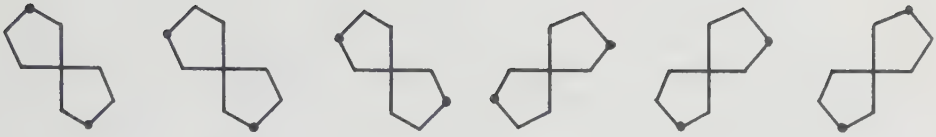
Le composé A3 dérivant du phényl éthanediol racémique se prête bien à cette étude :



A3

Dans ce composé, les deux cycles dioxaphospholane présentant l'isomérie de position sont de même nature : dans ce cas particulier,nous avons vu (page 61) qu'il existait six bipyramides trigonales distinctes : 12, $\overline{32}$, 34 et $\overline{12}$, 32, 34 pour décrire l'ensemble des diastéréoisomères.

Définissons la structure 12 en numérotant 1 et 2 les atomes d'oxygène en α des carbones asymétriques. Comme dans l'exemple précédent,nous représenterons ces six bipyramides, en précisant par un point la position des atomes de carbone asymétriques sur les cycles dioxaphospholane :



12 $\overline{32}$ 34 $\overline{34}$ 32 $\overline{12}$

L'isomérie endo-exo introduite par les configurations absolues des deux atomes de carbone asymétriques, nous donne quatre (2^2) diastéréoisomères pour chacune des six bipyramides. Au total, le nombre de stéréoisomères possibles serait donc de 24, soit douze racémiques. En fait, en dressant un diagramme où tous les isomères figurent, il apparaît que ceux-ci se réduisent à vingt.

Examinons la figure III,9, représentant les dix couples énantiomères de A3 : elle est constituée de deux parties, chacune d'elles groupant toutes les structures relevant d'une même disposition spatiale des cycles pentagonaux (voir fig. III,1, page 60) : ainsi, sur la gauche de la figure, nous avons rassemblé les dix diastéréoisomères appartenant aux bipyramides 12, $\overline{32}$, 34 et sur la droite, leurs dix énantiomères. A chacune des six bipyramides notées ci-dessus, est affecté un carré, sur les côtés duquel sont précisées les configurations absolues R et S des atomes de carbone asymétriques. Ce carré est ainsi divisé en quatre cases correspondant aux quatre diastéréoisomères possibles.

Notons tout de suite que les quatre diastéréoisomères correspondant aux bipyramides $\overline{32}$ (a_1, b_1, c_1, d_1) et 32 ($\overline{a}_1$, $\overline{b}_1$, $\overline{c}_1$, $\overline{d}_1$) sont distincts. Il n'en est pas de même pour les bipyramides 12, 34, $\overline{12}$ et $\overline{34}$ qui ne possèdent que trois diastéréoisomères au lieu de quatre :

12 : a, b, c $\qquad$ $\overline{12}$: $\overline{a}$, $\overline{b}$, $\overline{c}$

34 : a_2, b_2, c_2 $\qquad$ $\overline{34}$: $\overline{a}_2$, $\overline{b}_2$, $\overline{c}_2$

En effet, pour ces quatre bipyramides, les deux diastéréoisomères possibles, pour lesquels les atomes de carbone asymétriques ont respectivement les configurations absolues R et S, sont identiques. Dans la figure ci-dessous, nous avons représenté ces diastéréoisomères dans le cas de la bipyramide 34. Nous pouvons constater que l'un (noté d_2) se déduit de l'autre (c_2) par une rotation de 180° autour de la liaison P-H.

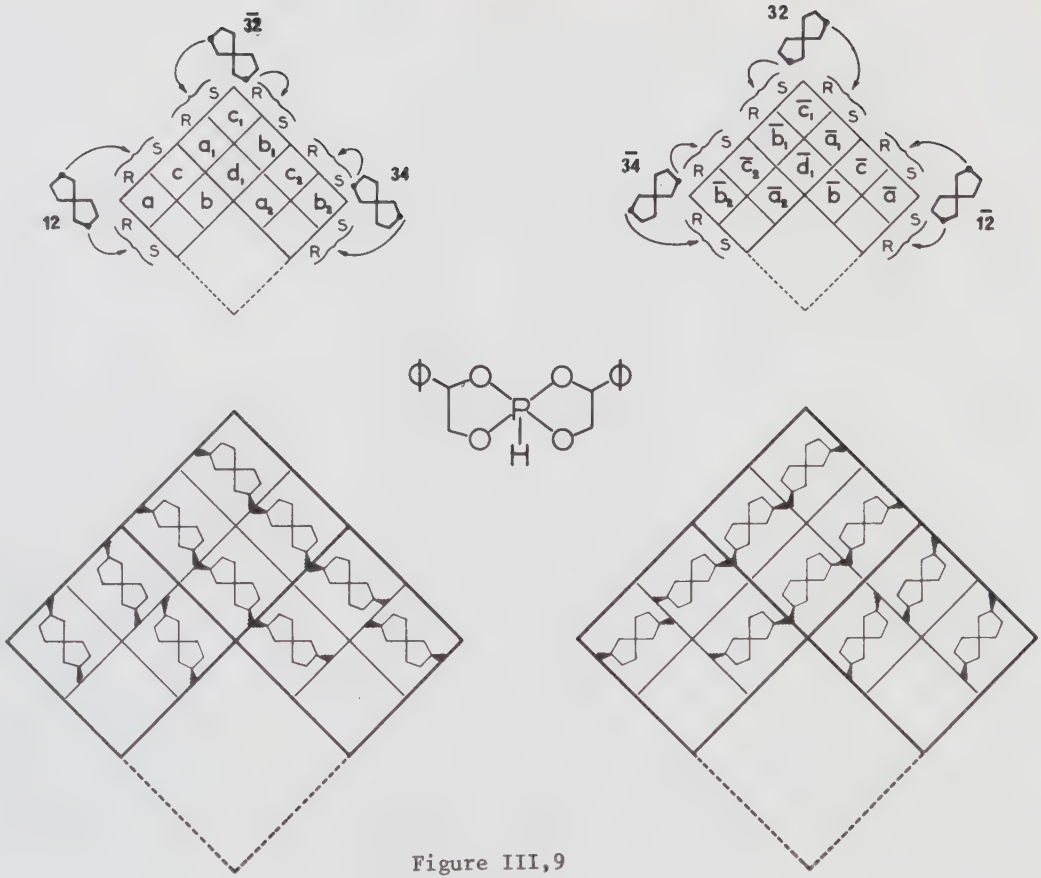


Figure III,9

Les vingt stéréoisomères du spirophosphorane A3.

c_2 d_2

Cette structure correspond à une position alternée (endo et exo) des substituants C_6H_5.

Un raisonnement analogue montrerait qu'il en est de même pour les diastéréoisomères (endo-exo) des bipyramides $\overline{34}$, 12 et $\overline{12}$.

Ainsi donc, le spirophosphorane A3dérivant du phényléthanediol non dédoublé, est constitué de dix diastéréoisomères racémiques dont les structures apparaissent sur la figure III, 9.

La résonance magnétique protonique à 100 Mhz,sans permettre de caractériser ces dix diastéréoisomères, laisse bien apparaitre la complexité du mélange. En effet dans le spectre de A3 le signal H-(P) (branche à champ faible) présente cinq pics bien distincts (fig. III, 10). Sur cette même figure, nous avons joint les signaux du demi H-P (11,8 ppm),d'une part du spirophosphorane A4 préparé à partir du phényl éthanediol de configuration S, d'autre part du composé A2 dérivant du propanol-1,2 racémique (R, S).

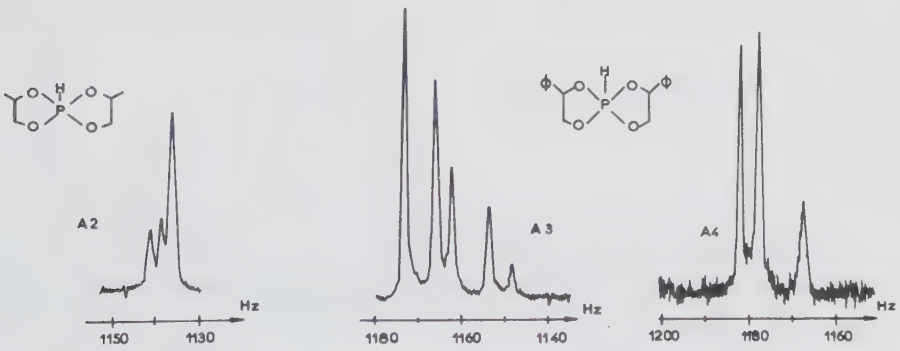


Figure III,10

Nous constatons une simplification plus grande du spectre quand on passe à ces deux derniers composés. Dans le spirophosphorane A4,cette modification des signaux H-(P) s'explique par la diminution du nombre de diastéréoisomères ; en effet il n'existe plus pour ce composé que les six diastéréoisomères b, b_1, b_2, $\overline{a}$, $\overline{a_1}$, $\overline{a_2}$, pour lesquels les deux carbones asymétriques ont la

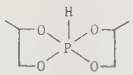
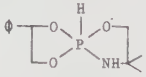
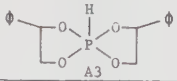
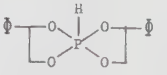
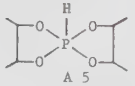
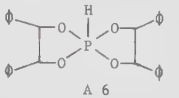
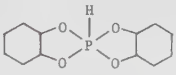
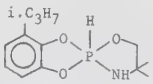
α diols	Spirophosphoranes	δ^{31}p ppm	nb.diastéréo-isomères a) N_1	N_2	%	H-P ^1J(b) (Hz)	H-P δ ppm	OBSERVATIONS
d, l	 A 2	+ 27,4	10	3	20 24 56	≃ 825		H_3 - C - O 3 doublets (^{3}JH-H= 6 Hz) δ = 1,038 - 1,07 1,08 ppm - solvant C_6D_6
d, l	 C 10	+ 25	4	4	23 27 23 27	≃ 790		$(H_3C)_2$-C-N 2 singulets δ = 1,00 - 0,96 ppm - solvant C_6D_6
	 A3	+ 25,2	10	5	35 27 20 13 5	≃ 840		solvant : C_6D_6
(S)	 A 4	+ 26	6	3	43 43 14	≃ 840		solvant : $CDCl_3$
méso, d,l	 A 5	+ 31	10	4	70 12 5 13	≃ 820		H_3C - O 5 doublets (^{3}JH-H = 6 Hz) δ = 1,21 - 1,20 - 1,17 1,14 - 1,09 ppm Solvant CCl_4
méso	 A 6	+ 28	3	3	50 33 17	839 824 783	8,15 8,24 7,39	Solvant $CDCl_3$
cis	 A 8	+ 32	3	3	56 28 14	821 804 783	7,01 6,96 6,78	Solvant CCl_4
	 C 17	+ 36,5	4	4	65 35	837 835 818 814	7,80 7,79 7,75 7,73	$(CH_3)_2$ - C-N 3 singulets δ = 1,10 - 0,92 ppm Solvant C_6D_6

TABLEAU III, 5

Paramètres de RMN de huit spirophosphoranes présentant les deux types d'isomérie :

a) N_1 = nb. de diastéréoisomères théoriquement possibles

N_2 = nb. d'entités chimiques décelées par RMP à 100 MHz sur la branche à champ faible du doublet H-P. Les % sont déterminés par intégration des signaux de cette branche qui se succèdent vers les champs forts.

b) Valeur moyenne de ^{1}JH-P pour les cinq premiers composés.

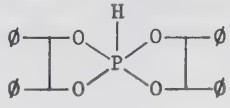
configuration absolue S (voir figure III,9).

Bien que le spirophosphorane A2 soit constitué comme A3 de dix diastéréoisomères racémiques, le nombre de signaux H-(P) est plus petit (voir figure III,10). Cette simplification du spectre peut s'interpréter par une superposition de certains signaux, résultant d'un effet d'anisotropie peu marqué des substituants CH_3 sur le proton H-(P) des diastéréoisomères de A2.

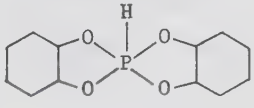
Il existe également un autre facteur qui tend à diminuer le nombre de diastéréoisomères observables par RMP : il s'agit du phénomène d'isomérisation intramoléculaire (pseudo-rotation) qui se manifeste à la température ordinaire pour ce type de spirophosphoranes (A), et qui se traduit par la coalescence des signaux dûs au proton H-(P) de certaines structures. Cette étude sera envisagée sur le composé A3 dans le prochain chapitre.

Le cas des spirophosphoranes (A) qui possèdent un atome de carbone asymétrique sur chaque cycle est donc complexe, et leur étude par résonance magnétique protonique reste délicate.

Le tableau III,5, qui rassemble les paramètres de RMN de huit composés présentant les deux types d'isomérie, rend compte de cette difficulté pour les cinq premiers spirophosphoranes : le nombre de diastéréoisomères décelés par RMP est inférieur à celui que l'on attend ; cela n'est plus vrai pour les trois derniers composés : A6, A8 et C17. Le cas de C17 ayant été présenté, nous terminerons ce chapitre en examinant les dérivés A6 et A8 issus l'un de l'hydrobenzoïne méso, l'autre du cis cyclohexanediol 1,2 (Germa et coll.,1970).



A6



A8

Pour ces deux spirophosphoranes, la RMP indique qu'ils sont formés de trois diastéréoisomères caractérisés par les déterminations de $^1J_{H-P}$ et δ^1H-(P) (tableau III,5). Montrons qu'en effet il existe bien pour ces composés trois diastéréoisomères et précisons leur structure. L'hydrobenzoïne méso et le cis cyclohexanediol 1,2 sont deux α diols de même type : les atomes de carbone asymétriquesont respectivement les configurations absolues R et S ; par suite les spirophosphoranes A6 et A8 qui en dérivent, présentent les mêmes particularités stéréochimiques,que nous examinerons uniquement dans le cas de A6, un raisonnement analogue pouvant s'appliquer à A8.

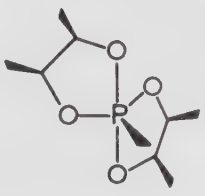
Dans le spirophosphorane A6,les deux atomes de carbone des cycles dioxaphospholane portent des substituants identiques (C_6H_5) : il en résulte

que la permutation de deux liaisons d'un cycle ne conduit pas à une bipyramide distincte de la première ; par suite, la diastéréoisomérie peut être décrite en considérant uniquement les deux structures 12 et $\overline{12}$.

12

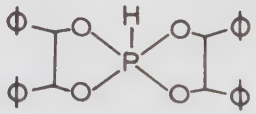
$\overline{12}$

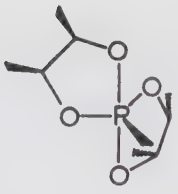
Lors de la formation d'un cycle dioxaphospholane, la configuration R, S de l'α diol méso est conservée,ce qui a pour conséquence directe de maintenir les deux substituants C_6H_5 du même côté du plan du cycle. Dans une bipyramide trigonale (12 par exemple) ces substituants se trouvent soit en position endo, soit en position exo, ce qui nous conduit aux quatres structures de la figure ci-dessous.



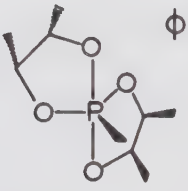
a

d





b



c

En fait les deux structures alternées b et c (endo-exo) étant identiques, le spirophosphorane A6 est donc formé de trois diastéréoisomères : "exo-exo" (a), "exo-endo" (b),"endo-endo" (d).

Dans le cas du composé A8, nous avons également trois diastéréoisomères, les atomes d'hydrogène portés par les carbones asymétriques des

cycles se trouvant tous les quatre en position endo ou exo,ou bien les deux atomes d'hydrogène d'un cycle sont en endo, ceux de l'autre cycle étant en exo (structure alternée).

En définitive, l'étude stéréochimique des spirophosphoranes A6 et A8, comportant quatre atomes de carbone asymétriques, s'avère plus simple que celle des composés A2 et A3 qui n'ont que deux atomes de carbone asymétriques seulement. Ceci est dû essentiellement à la nature des α diols dont sont issus les cycles dioxaphospholane de A6 (diphényléthanediol, méso) et A8 (cis cyclohexanediol 1,2).

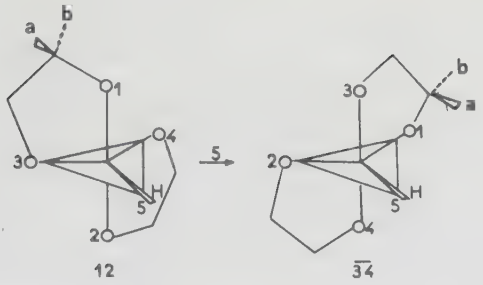
En conclusion,nous avons étudié huit exemples de spirophosphoranes, appartenant aux deux familles (A) et (C) et présentant les deux types d'isomérie ; isomérie de position, isomérie endo-exo.

Dans chaque cas, le nombre de diastéréoisomères possibles a été prévu en adoptant pour ces composés une structure bipyramidale trigonale rigide, et en considérant les configurations des centres chiraux de la molécule : l'atome de phosphore d'une part, et les atomes de carbone asymétriques sur les cycles pentagonaux d'autre part.

L'étude de ces composés par résonance magnétique protonique (Tableau III,5) confirme ces prévisions dans le cas des spirophosphoranes C10, C17, A6 et A8. En revanche,dans le cas des composés A2, A3, A4, A5, le nombre d'entités décelées est inférieur à celui attendu. A notre avis,ceci ne contredit pas la représentation géométrique adoptée mais peut s'expliquer d'une façon cohérente par l'intervention d'un phénomène d'isomérisation interne que nous développerons dans le prochain chapitre.

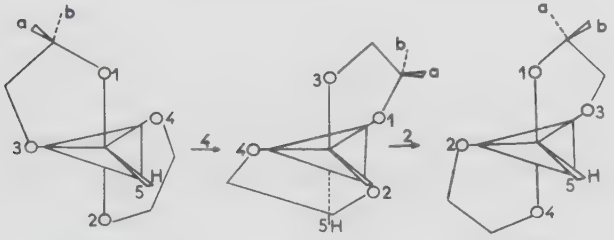
CHAPITRE IV

STEREOMUTATIONS



12 $\overline{34}$

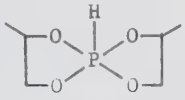
Figure IV,1a. La pseudo-rotation autour de la liaison P-H (5) échange les liaisons axiales et équatoriales des deux cycles sans modifier les positions endo ou exo des substituants.



12 $\overline{35}$ 14

Figure IV,1b. Le passage de 12 à 14 permute les positions des substituants d'un cycle et échange les liaisons axiale et équatoriale du second cycle.

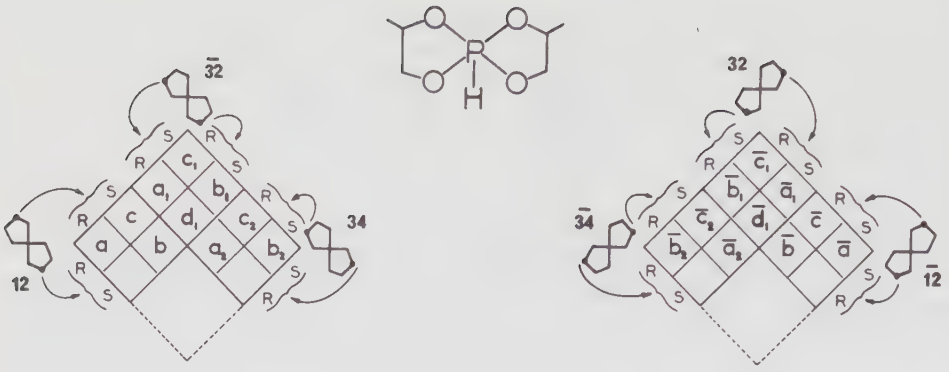
Le spirophosphorane A2 a été présenté du point de vue stéréochimique (page 85).



A2

Préparé à partir du propanediol non dédoublé, il est constitué de vingt stéréoisomères formant dix couples de diastéréoisomères racémiques.
Par analogie avec les spirophosphoranes A7 et A10 que nous venons de présenter succinctement, il est raisonnable d'admettre que la pseudo-rotation par rapport à la liaison P-H, qui échange les liaisons axiales et équatoriales, se produit à la température ambiante : cela a pour conséquence de réduire le nombre d'entités détectables par résonance magnétique protonique de dix à six comme nous allons le montrer.

La figure ci-dessous rassemble les vingt stéréoisomères de A2, étudiés dans le chapitre précédent (page 81) sur le spirophosphorane A3 qui, du point de vue stéréochimique, est identique à A2.



Envisageons tout d'abord les stéréoisomères correspondant aux bipyramides 12, 34, $\overline{12}$ et $\overline{34}$: en opérant une pseudo-rotation autour de la liaison P-H (pivot 5) nous obtenons les transformations suivantes :

$$12 \xrightarrow{5} \overline{34} \qquad\qquad 34 \xrightarrow{5} \overline{12}$$

Il en résulte qu'à la température ordinaire les bipyramides 12 et $\overline{34}$ de même que 34 et $\overline{12}$ sont indiscernables. Par suite leurs six diastéréoisomères racémiques se réduisent à trois (a, b, c par exemple), décelables par RMP.

Considérons maintenant les bipyramides $\overline{32}$ et 32 que l'on peut écrire également $\overline{23}$ et 23. La pseudo-rotation autour de la liaison P-H conduit respectivement aux deux bipyramides isomères 14 et $\overline{14}$:

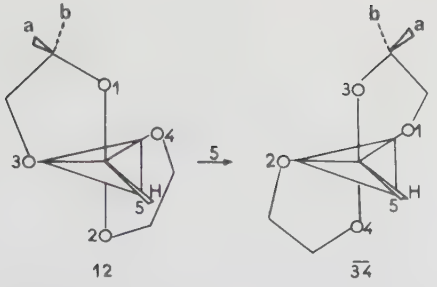
$$\overline{32} \text{ ou } \overline{23} \xrightarrow{5} 14 \qquad\qquad 32 \text{ ou } 23 \xrightarrow{5} \overline{14}$$

Or nous avons montré, dans le cas d'un spirophosphorane formé de deux cycles de même nature, que les structures 32 et 14 ainsi que leurs énantiomères $\overline{32}$ et $\overline{14}$ étaient identiques (voir page 61) : on peut donc dire que la pseudo-rotation autour de P-H fait passer de la bipyramide $\overline{32}$ à 32 et réciproquement. Ecrivons maintenant les relations existant entre les huit stéréoisomères de ces deux bipyramides, quand on opère une pseudo-rotation autour de P-H :

$$a_1 \xrightarrow{P\text{-}H} \overline{b_1} \qquad\qquad b_1 \xrightarrow{P\text{-}H} \overline{a_1}$$

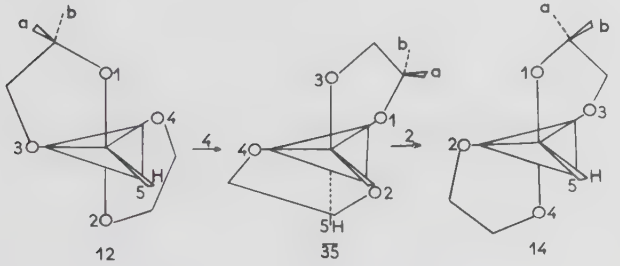
$$c_1 \xrightarrow{P\text{-}H} \overline{c_1} \qquad\qquad d_1 \xrightarrow{P\text{-}H} \overline{d_1}$$

Les deux relations de la première ligne montrent que la pseudo-rotation P-H rend indiscernables (pour la RMP) les deux diastéréoisomères a_1 et b_1.



12 $\overline{34}$

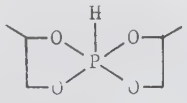
Figure IV,1a. La pseudo-rotation autour de la liaison P-H (5) échange les liaisons axiales et équatoriales des deux cycles sans modifier les positions endo ou exo des substituants.



12 $\overline{35}$ 14

Figure IV,1b. Le passage de 12 à 14 permute les positions des substituants d'un cycle et échange les liaisons axiale et équatoriale du second cycle.

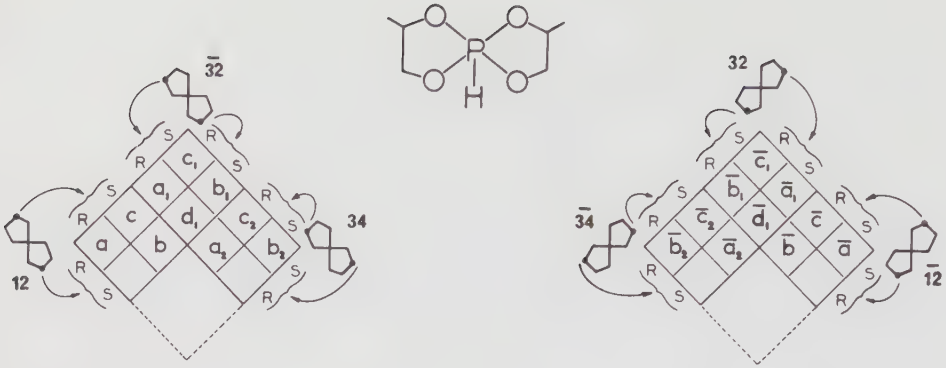
Le spirophosphorane A2 a été présenté du point de vue stéréochimique (page 85).



A2

Préparé à partir du propanediol non dédoublé, il est constitué de vingt stéréoisomères formant dix couples de diastéréoisomères racémiques.
Par analogie avec les spirophosphoranes A7 et A10 que nous venons de présenter succinctement, il est raisonnable d'admettre que la pseudo-rotation par rapport à la liaison P-H, qui échange les liaisons axiales et équatoriales, se produit à la température ambiante : cela a pour conséquence de réduire le nombre d'entités détectables par résonance magnétique protonique de dix à six comme nous allons le montrer.

La figure ci-dessous rassemble les vingt stéréoisomères de A2, étudiés dans le chapitre précédent (page 81) sur le spirophosphorane A3 qui, du point de vue stéréochimique, est identique à A2.



Envisageons tout d'abord les stéréoisomères correspondant aux bipyramides 12, 34, $\overline{12}$ et $\overline{34}$: en opérant une pseudo-rotation autour de la liaison P-H (pivot 5) nous obtenons les transformations suivantes :

$$12 \xrightarrow{5} \overline{34} \qquad\qquad 34 \xrightarrow{5} \overline{12}$$

Il en résulte qu'à la température ordinaire les bipyramides 12 et $\overline{34}$ de même que 34 et $\overline{12}$ sont indiscernables. Par suite leurs six diastéréoisomères racémiques se réduisent à trois (a, b, c par exemple), décelables par RMP.

Considérons maintenant les bipyramides $\overline{32}$ et 32 que l'on peut écrire également $\overline{23}$ et 23. La pseudo-rotation autour de la liaison P-H conduit respectivement aux deux bipyramides isomères 14 et $\overline{14}$:

$$\overline{32} \text{ ou } \overline{23} \xrightarrow{5} 14 \qquad\qquad 32 \text{ ou } 23 \xrightarrow{5} \overline{14}$$

Or nous avons montré, dans le cas d'un spirophosphorane formé de deux cycles de même nature, que les structures 32 et 14 ainsi que leurs énantiomères $\overline{32}$ et $\overline{14}$ étaient identiques (voir page 61) : on peut donc dire que la pseudo-rotation autour de P-H fait passer de la bipyramide $\overline{32}$ à 32 et réciproquement. Ecrivons maintenant les relations existant entre les huit stéréoisomères de ces deux bipyramides, quand on opère une pseudo-rotation autour de P-H :

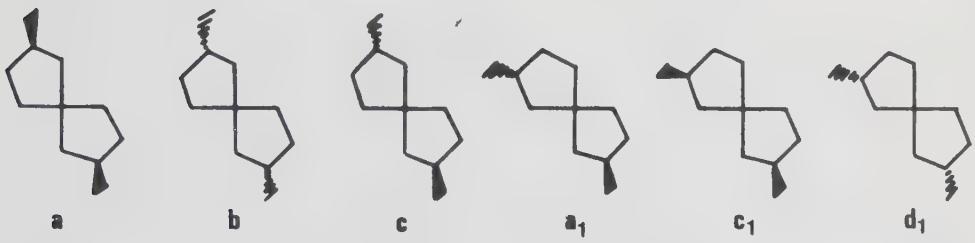
$$a_1 \xrightarrow{P\text{-}H} \overline{b_1} \qquad\qquad b_1 \xrightarrow{P\text{-}H} \overline{a_1}$$

$$c_1 \xrightarrow{P\text{-}H} \overline{c_1} \qquad\qquad d_1 \xrightarrow{P\text{-}H} \overline{d_1}$$

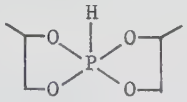
Les deux relations de la première lignemontrentque la pseudo-rotation P-H rend indiscernables (pour la RMP) les deux diastéréoisomères a_1 et b_1.

En revanche, les relations de la seconde ligne traduisant le passage d'une structure à son énantiomère, les deux diastéréoisomères c_1 et d_1 restent distincts. Les quatre diastéréoisomères des bipyramides $\overline{32}$ et 32 se réduisent donc à trois (a_1, c_1, d_1 par exemple).

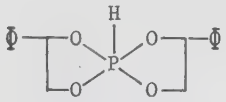
En définitive, la pseudo-rotation autour de la liaison P-H a pour effet de ramener de dix à six le nombre d'entités décelables par résonance magnétique protonique. Les six diastéréoisomères ayant la configuration de la bipyramide 12 sont représentés ci-dessous.



Rappelons que dans le cas du spirophosphorane A3, dérivant du phényl éthanediol racémique, la branche à champ faible du doublet H-P présente cinq pics distincts sur les six attendus (page 83).



A2



A3

Il n'en est pas de même pour A2 dont le signal à champ faible (fig. IV, 2a) (la branche à champ fort est confondue avec le massif des protons OCH_2 et OCH) comporte trois raies séparées par 5 et 6 Hz, dont les intensités relatives sont comme 56, 24 et 20. Le massif dû aux groupements méthyle (vers 1 ppm) présence sept maximums identifiables (fig. IV, 2b) que nous pouvons grouper en quatre doublets, (JCH_3-CH = 6 Hz) . Si on néglige dans ce massif le doublet à champ faible, ce qui sera justifié un peu plus loin, on retrouve trois signaux CH_3 à δ'H = 1,03$_8$, 1,07$_6$ et 1,08$_7$ respectivement, dont les intensités relatives sont pratiquement dans les mêmes proportions que les signaux H-P. Cette observation s'explique d'une façon satisfaisante en admettant que la distinction entre les diastéréoisomères est essentiellement déterminée par les positions relatives des groupements méthyle et du proton H-P.

Ceci revient à dire que deux dérivés comme a(axial exo, axial exo) et c_1 (axial exo, équatorial exo) seront confondus. Dans ces conditions les six diastéréoisomères signalés plus haut : a, b, c, a_1, c_1, d_1, se répartissent en trois groupes selon que les substituants CH_3 sont tous les

deux exo (a et c_1)ou tous les deux endo (b et d_1) ou l'un exo, l'autre endo (c et a_1).

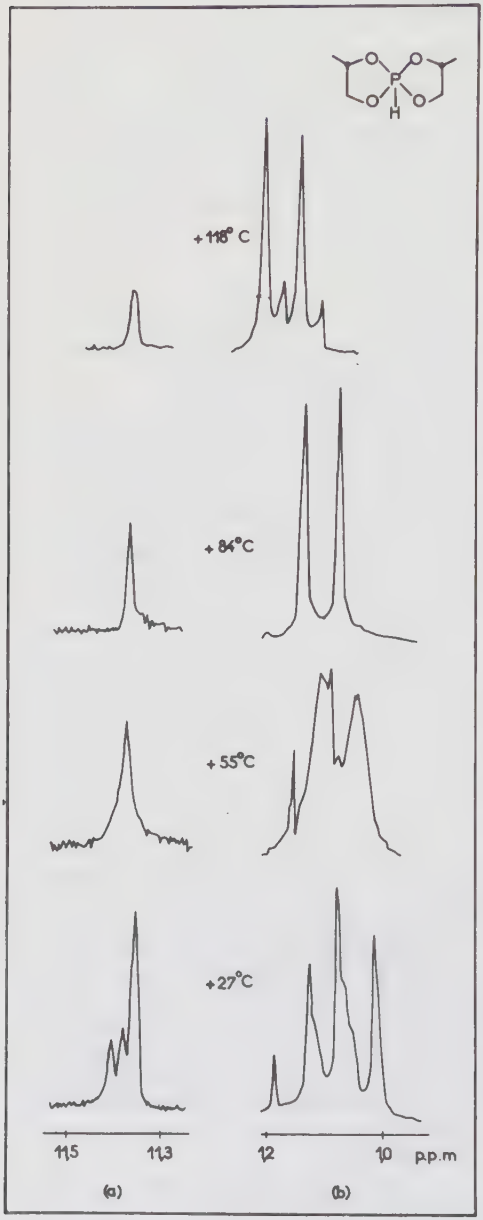


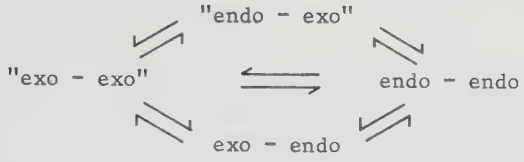
Figure IV,2.

A 55°C, les trois signaux H-P à champ faible coalescent en donnant une seule raie, large de 2,5 Hz à mi-hauteur. Le massif CH_3 présente l'allure typique d'un système en échange, sauf pour le doublet à champ faible signalé plus haut, qui reste fin. C'est cette observation qui nous a permis de le retrancher du massif observé à la température ordinaire, car elle indique nettement que ce signal n'appartient pas au spirophosphorane étudié. La coalescence des signaux du massif CH_3 est obtenue à 84°C. A cette température on observe un seul doublet qui a recouvert le doublet "impureté" dont nous venons de parler, en raison d'une égalisation fortuite des déplacements chimiques. Il suffit, d'ailleurs, d'augmenter la température pour voir réapparaitre ce doublet (fig. IV, 2).

Une telle allure du spectre peut s'expliquer si on se rappelle que pour échanger les positions exo ou endo d'un substituant porté par un carbone, il suffit de procéder à deux pseudo-rotations successives autour des liaisons du cycle qui ne contient pas ce carbone.

Si ces deux pseudo-rotations ne concernent qu'un seul cycle,elles feront passer d'une structure "exo-exo" ou "endo-endo" à la structure "exo-endo" et réciproquement : en revanche en se produisant sur les deux cycles à la fois elles font passer de la structure "exo-exo" à "endo-endo" et de la structure "exo-endo" à une structure identique.

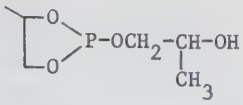
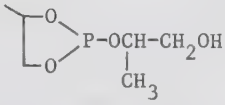
En fait la RMP ne voit (à 84°C) qu'un effet global dû à l'échange rapide entre les trois structures :



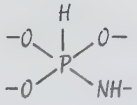
L'unique doublet méthyle obtenu à cette température est le reflet de cet équilibre.

Ainsi le composé A2 a un comportement identique à celui des dérivés A7 et A10, en ce sens que la pseudo-rotation autour de la liaison P-H s'y effectue à la température ordinaire, alors que la double pseudo-rotation autour des liaisons intracycliques exige un complément d'énergie.

L'examen des signaux CH_3, à différentes températures, permet d'avoir une idée de "l'impureté"en question. Le fait que le doublet qui lui correspond se trouve avec ceux du spirophosphorane montre que cette "impureté" doit comporter le motif . A la température ordinaire, le rapport des intensités des signaux méthyle spirophosphoraniques et des signaux CH_3 "impureté" est comme 144/12. A 100°C, ce rapport passe à 66/12 et à 118°C, à 56/12. Il est donc manifeste que ce signal supplémentaire provient d'une transformation du spirophosphorane étudié. Sa présence dès la température ordinaire nous fait immédiatement penser à un composé du type :


ou


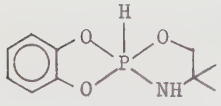
Cette hypothèse a été confirmée par une étude comparable en résonance magnétique de ^{31}P. Dès 50°C, on voit apparaître, en plus du doublet P-H dû à la forme spirophosphoranique, deux signaux se trouvant vers + 150 ppm par rapport à H_3PO_4 à 85%. Ces signaux indiquent la formation de deux espèces comportant un atome de phosphore tricoordiné. De plus, l'augmentation de la température se traduit par une augmentation de l'intensité de ces signaux, aux dépens de celle du doublet P-H (Germa, communication personnelle). Ce n'est donc pas une impureté au véritable sens du terme, mais bien une espèce phosphorée résultant d'une ouverture du cycle dioxophospholane.

II) - <u>SPIROPHOSPHORANES</u> (C) 

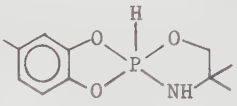
Ces spirophosphoranes se distinguent des précédents (A) par le remplacement d'un atome d'oxygène par un atome d'azote, qui occupera à l'état fondamental une position équatoriale de la bipyramide trigonale. Il est donc

intéressant d'observer si une telle modification entraine une différence dans le comportement de ces spirophosphoranes en fonction de la température.

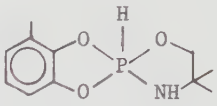
Dans cette série quatre composés cnt été étudiés; il s'agit de :



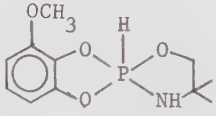
C11



C12



C14



C15

L'évolution en fonction de la température est suivie essentiellement par l'analyse des signaux des sites suivants :

a) - Les groupements CH_3 du cycle oxazaphospholane qui, du fait de leurs positions endo et exo, se distinguent par une différence de déplacement chimique seulement.

b) - Les protons $O-CH_2$ qui, pour la même raison, forment la partie AB d'un système ABX (X = P).

c) - Les protons méthyliques du substituant sur le cycle aromatique. Ce substituant peut occuper deux situations différentes (isomérie de position) et donne deux singulets correspondant aux deux diastéréoisomères attendus.

d) - Le proton H-(P) qui, dans les composés C13 et C15, est sensible à la présence des deux isomères et peut dans ces cas servir de site témoin.

La description et l'analyse des spectres de ces produits réalisés à la température ordinaire ont été faites par ailleurs (voir page 65). L'étude des spectres à température variable montre, pour ces quatre spirophosphoranes, un comportement identique que nous nous proposons de suivre sur le dérivé C12 dont la figure IV, 3 représente la partie du spectre comprise entre 3,7 et 1,0 ppm ; elle présente les caractéristiques suivantes :

Par élévation de la température, nous observons à 40°C une coalescence des deux signaux dus au substituant CH_3 pyrocatéchinique. A 70°C ce sont les deux raies des groupements CH_3 en α de l'azote qui coalescent, et à 130°C les protons OCH_2 donnent le doublet attendu pour un système A_2X (fig. IV, 3).

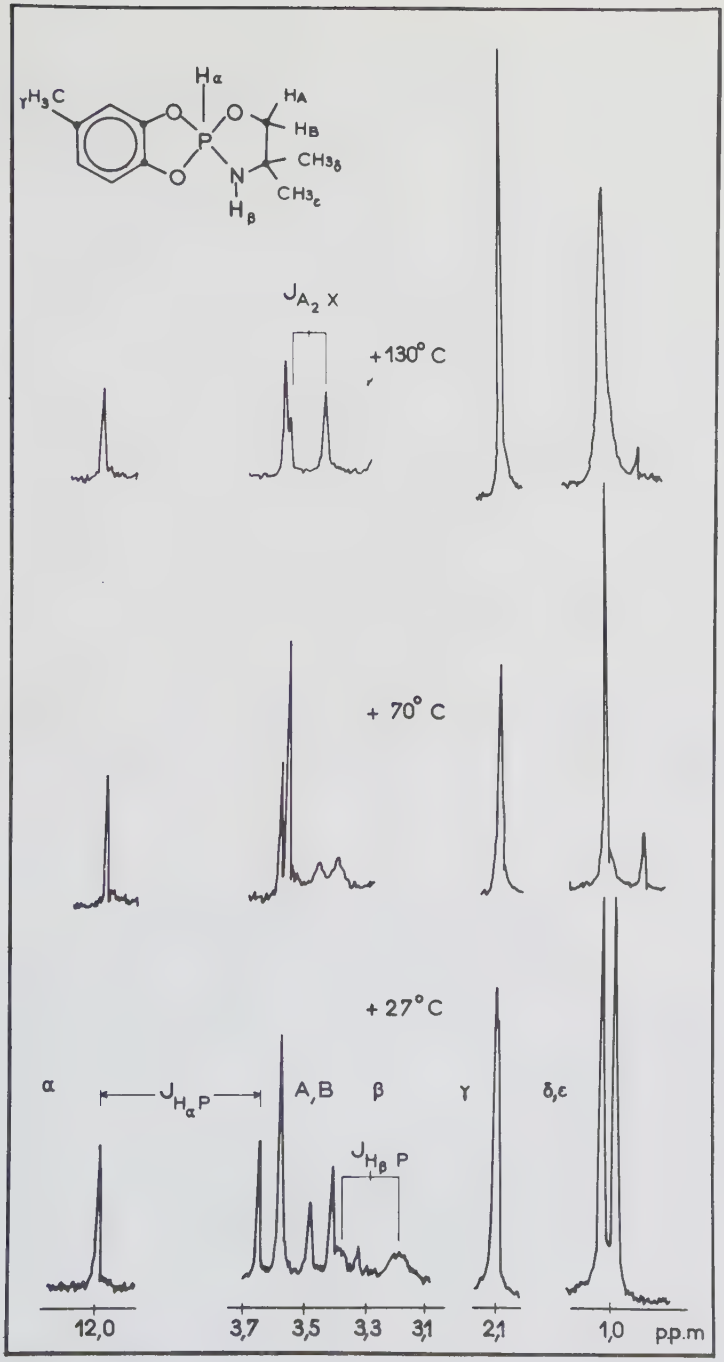


Figure IV,3. Evolution des signaux qui révèlent l'échange des liaisons axiales et équatoriales d'une part, et la permutation d'une liaison équatoriale et de la liaison P-H d'autre part (échange endo-exo).

La coalescence des signaux du substituant CH_3 sur le cycle aromatique traduit l'interconversion des deux diastéréoisomères de C12, par échange des liaisons P-O axiale et équatoriale du cycle benzodioxaphospholane. Notons que cet échange se produit à une température relativement peu élevée (40°), alors que l'échange des positions endo et exo des CH_3 du cycle oxazaphospholane intervient à une température encore plus haute (70°). En passant des composés (A) à (C), il apparaît déjà clairement que l'échange des liaisons P-O axiale et équatoriale d'un cycle, qui s'effectuait dans (A) à basse température, est gêné par le remplacement d'un atome d'oxygène par un atome d'azote.

Le mécanisme de pseudo-rotation que nous avons adopté permet d'avancer une explication cohérente de ces comportements différents. En effet, dans les composés (A), l'échange des liaisons axiale et équatoriale peut s'effectuer par une seule pseudo-rotation autour de la liaison P-H, qui remplace un atome d'oxygène en position axiale, par un autre atome d'oxygène, et conduit, en vertu de la règle d'électronégativité, à un état ayant pratiquement la même stabilité (fig. IV, 1a). Dans les composés (C), la même pseudo-rotation (pivot 5), en fixant l'atome d'azote en position axiale, conduit à un état instable représenté par la bipyramide $\overline{34}$. A partir de cet état, une double pseudo-rotation (pivots 2 et 4) autour des liaisons intra-cycliques du cycle oxazaphospholane permet d'obtenir le résultat attendu (fig. IV, 4).

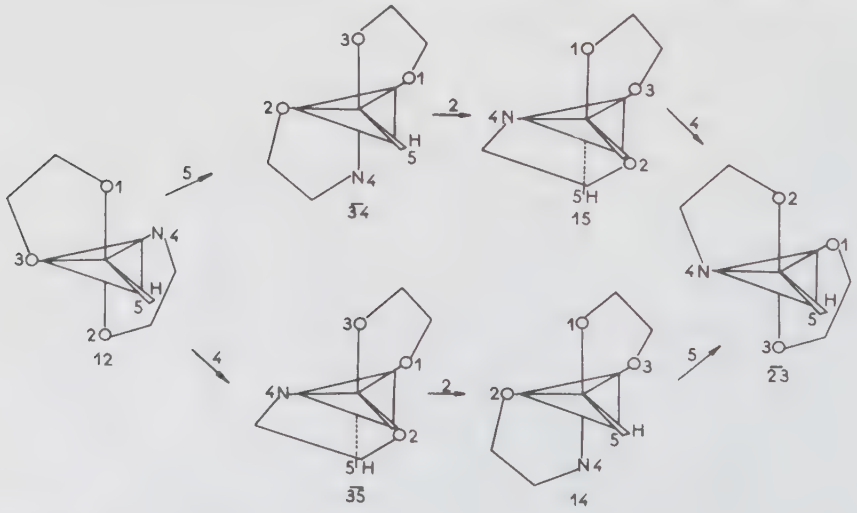


Figure IV,4. Echange des liaisons du cycle dioxaphospholane dans les composés C.

Le même résultat peut être obtenu en procédant aux mêmes pseudo-rotations que précédemment, mais dans un ordre différent (pivots 4,2 et 5). On verra, plus loin, une méthode plus commode de visualiser les chemins de la figure (IV, 4).

Nous remarquons que dans les deux cas nous obtenons un état intermédiaire (15) ou $\overline{35}$ comportant un atome d'hydrogène en position axiale et le cycle pentagonal oxazaphospholane branché sur deux liaisons équatoriales faisant entre elles un angle de 120°. Nous pensons que l'obligation de passer par cet état à double contrainte suffit pour expliquer la difficulté d'échange des liaisons axiales et équatoriales à la température ordinaire.

Pour réaliser l'échange endo-exo des substituants sur le cycle oxazaphospholane il faut procéder, comme dans les spirophosphoranes (A), à deux pseudo-rotations successives autour des deux liaisons intracycliques du cycle dioxaphospholane pyrocatéchinique. Les deux chemins de la fig. (IV, 5) peuvent être suivis.

Dans le chemin (I) la $1^{ère}$ pseudo-rotation conduit à un état intermédiaire à triple contrainte $\overline{45}$ où les atomes H et N occupent des positions axiales avec le cycle dioxaphospholane branché sur deux liaisons équatoriales. Dans le second (II) la double pseudo-rotation envisagée est précédée puis suivie d'une pseudo-rotation autour de la liaison P-H ce qui implique le passage par la bipyramide 25 ne présentant seulement qu'une double contrainte. Observons néanmoins, sur la fig. (IV,5),que ces deux chemins provoquent également, l'un et l'autre, l'échange des liaisons axiale et équatoriale du cycle benzodioxaphospholane. Or nous constatons expérimentalement que cet échange, seul, se produit avant l'interversion des positions endo et exo des substituants du cycle oxazaphospholane. Ceci voudrait dire que l'état de plus haute énergie (structure à double contrainte 15 ou $\overline{35}$) du processus schématisé par la figure IV,4 est plus abordable que celui à triple contrainte $\overline{45}$ ou à double contrainte 25 du processus schématisé par la figure IV,5.

Ceci paraît évident si l'échange est obtenu suivant le chemin (I) qui impose un état $\overline{45}$ à triple contrainte. Il n'en est pas de même si

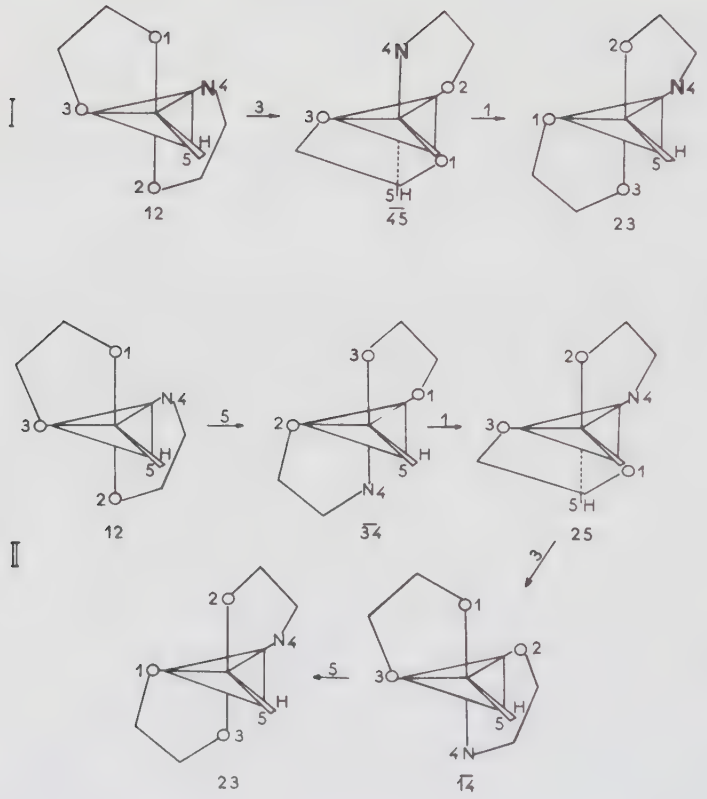
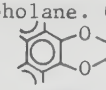
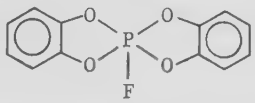
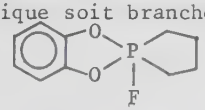


Figure IV,5. Dans ces deux processus,l'échange des positions endo et exo des substituants du cycle oxazaphospholane a lieu en même temps que l'échange des liaisons axiale et équatoriale du second cycle.

l'échange a lieu suivant le processus(II)qui passe par un état à double contrainte 25 .

Toutefois,on peut remarquer que cet état 25 se distingue des bipyramides 15 et $\overline{35}$ par la nature du cycle branché sur les liaisons équatoriales. Pour 15 et $\overline{35}$ (fig. V, 4) c'est le cycle oxazaphospholane, alors que pour 25 c'est le cycle benzodioxaphospholane. Or,des données de R.X montrent que ce dernier cycle est plan  (Hamilton et coll. 1967) alors que le cycle oxazaphospholane possède la forme enveloppe (Newton, 1970). Celui-ci supportera donc mieux la contrainte d'une position diéquatoriale. En conséquence,les bipyramides 15 et $\overline{35}$ correspondant à une structure intermédiaire seront thermodynamiquement plus stables que la bipyramide 25. Un travail récent illustre de façon éloquente la différence de comportement entre un cycle dioxaphospholane possédant deux carbones sp^2, comme le cycle pyrocatéchinique,et un cycle ne présentant que des liaisons C-C simples. En effet, Doak et Schmutzler (1970) ont montré que dans le dérivé  l'atome de fluor se place,malgré sa forte électronégativité,en position équatoriale, justement pour éviter qu'un cycle dioxaphospholane pyrocatéchinique soit branché sur deux liaisons équatoriales, alors que dans le composé  l'atome de fluor occupe une position axiale, comme l'exige la règle d'électronégativité. Il nous paraît donc logique d'admettre que les états à double contrainte 15 et $\overline{35}$, du premier mouvement (fig. IV, 4), sont thermodynamiquement plus stables que les états $\overline{45}$ et 25 du second mouvement (fig.IV,5). C'est ce qui expliquerait que l'échange des liaisons P-O axiale et équatoriale du cycle benzodioxaphospholane pyrocatéchinique se produise préférentiellement à température peu élevée suivant les mécanismes de la figure IV,4.

Au cours de cette étude,nous avons avons calculé l'enthalpie libre d'activation du phénomène d'échange ($\Delta G^{\ddagger}$) chaque fois que la température de coalescence a été mesurée avec précision.

A cette température,la constante d'échange entre deux protons non couplés, dont les signaux sont distants de $\Delta\nu$(Hz), est donnée par la formule approchée (Binsch, 1968).

$$k_c = \frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}}$$

A partir de cette grandeur,on peut calculer l'enthalpie libre d'activation par la relation d'Eyring :

$$k_c = \frac{\mu \frac{K_B}{h}}{} \exp - \frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}$$

K_B : constante de Boltzmann - h : constante de Planck

T : température absolue - R : constante des gaz parfaits

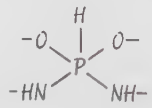
μ : coefficient de transmission que nous avons pris égal à 1/4 (Houalla et coll., 1969)

En tenant compte des valeurs numériques de toutes ces constantes, $\Delta G^{\ddagger}$ exprimée en calories est donnée par l'équation :

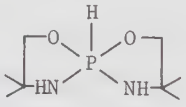
$$\Delta G^{\ddagger} = 4{,}57\ T\ (9{,}72 + \log_{10} \frac{T}{k_c})$$

Le tableau IV, 2 ci-après rassemble les valeurs de $\Delta G^{\ddagger}$ pour les différents spirophosphoranes étudiés.

III) - SPIROPHOSPHORANES (B) :



Considérons le composé B2 :



L'évolution du spectre de RMN de ce composé est suivie par l'analyse des signaux des protons OCH_2, qui forment à δ^1H = 3,2 ppm, la partie AB d'un système ABX, d'une part, et ceux des groupements méthyle , qui donnent deux raies distinctes à δ^1H = 1,00 et δ^1H = 1,06 ppm, d'autre part. Il est à remarquer qu'aucun de ces sites n'est sensible à l'échange des liaisons axiale et équatoriale . En conséquence, le seul mouvement dont nous pouvons suivre l'exécution, est l'échange des positions exo-endo des substituants sur les carbones des deux cycles oxazaphospholane (fig. IV, 6).

L'allure du spectre et l'écart entre les signaux des groupements CH_3 restent les mêmes jusqu'à 130°C. Le toluène autorisant difficilement des températures supérieures à cette dernière, nous avons utilisé l'hexachlorobutadiène (H.C.B.D.) comme solvant. Dans ce cas, l'écart entre les signaux CH_3 est de 3,6 Hz au lieu de 6. Là aussi, cet écart se maintient à haute température et il faut atteindre 150°C pour observer une amorce d'échange entre ces signaux. Leur coalescence est obtenue à 170°C.

Le calcul de l'enthalpie libre d'activation $\Delta G^{\ddagger}$ donne une valeur de 23,13 Kcal.mole^{-1} (tableau IV, 2) nettement plus élevée que toutes les autres

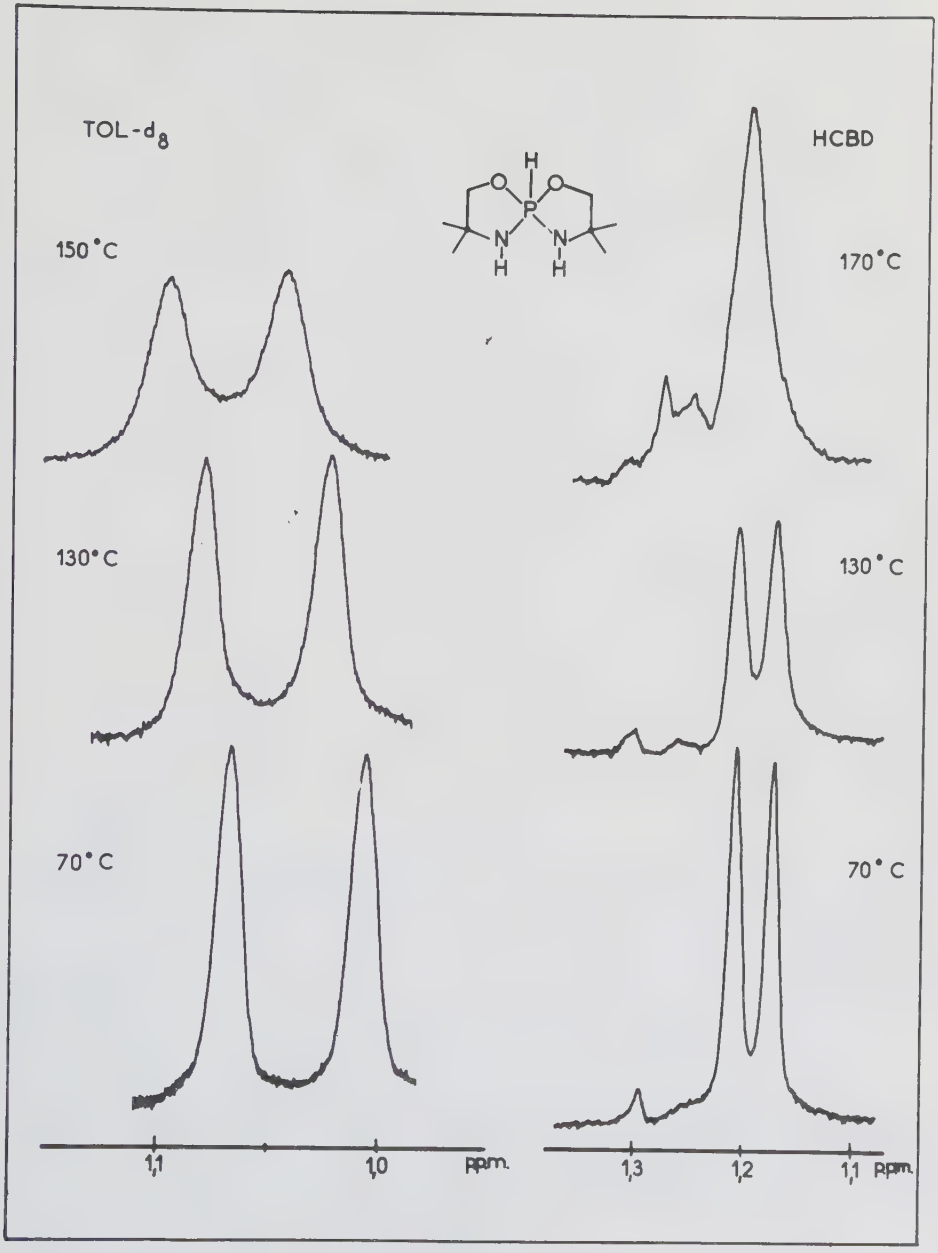


Figure IV,6. Evolution, en fonction de la température, des signaux $N(CH_3)_2$ du composé B2.

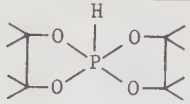
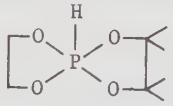
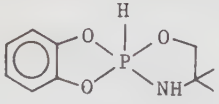
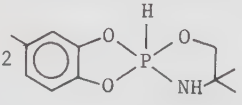
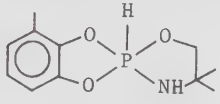
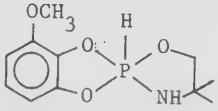
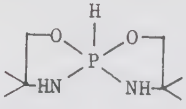
N°	Composés	$\Delta\nu$ a Hz	T°C	kc s^{-1}	$\Delta G^{\ddagger}$ Kcal.$mole^{-1}$
A7		10	95	22,7	18,4 (b)
A10		7,5	37	16,4	15,6 (b)
C11		12	90	27,7	17,9 (c)
C12		1 6	40 70	2,2 27	16,9 axial (c) eq. 17,4 exo. (c) endo
C14		2 9	55 90	4,4 20	17,3 axial eq. 18,2 exo. endo
C15		2,5 9,5	70 100	5,6 21,1	17,6 axial eq. 18,7 exo endo
B2		3,6	170	16,1	23,13 (c)

TABLEAU IV, 2

a) - Dans tous les exemples, il s'agit de la différence de déplacements chimiques des groupements CH_3 inéquivalents.
Dans les composés C12, C13 et C15, la valeur la plus faible appartient au substituant sur le cycle aromatique.

b) - Valeurs de $\Delta G^{\ddagger}$ calculées par Houalla et coll., (1969)

c) - Valeurs obtenues par Houalla et coll. (1971)

Ceci montre bien que la présence de deux atomes d'azote introduit un comportement particulier. Echanger les positions exo et endo des substituants et revenir à un état stable, seul visible en RMN, consiste à passer de la structure fondamentale 12 à la structure énantiomère $\overline{12}$. Le chemin le plus court comporte cinq étapes dont une, $\overline{45}$, présente un nombre élevé de contraintes : un atome d'azote et un atome d'hydrogène en position axiale et le cycle oxazaphospholane branché sur deux liaisons équatoriales (fig. IV, 7).

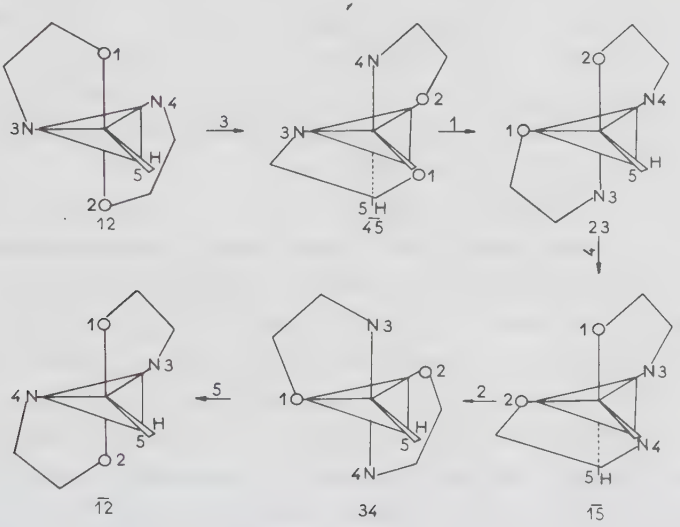


Figure IV,7. Le plus court chemin pour passer de 12 à $\overline{12}$ comporte cinq pseudo-rotations.

Toutefois, en empruntant un processus à sept pseudo-rotations, comme par exemple :

$$12 \xrightarrow{5} \overline{34} \xrightarrow{2} 15 \xrightarrow{4} \overline{23} \xrightarrow{5} 14 \xrightarrow{3} \overline{25} \xrightarrow{1} 34 \xrightarrow{5} \overline{12}$$

il est possible d'éviter la bipyramide $\overline{45}$ à triple contrainte et de passer par des états comme $\overline{25}$ qui présentent des contraintes comparables à celles des étapes intermédiaires rencontrées lors du même échange dans les composés du type (C). (voir plus loin)

On se trouve donc confronté à une contradiction entre la description qualitative des stéréomutations de type Berry, et les enthalpies d'activation calculées. Strictement, les contraintes rencontrées dans l'isomérie polyédrique du composé B2 ne paraissent pas très différentes de celles que

l'on doit affronter dans l'isomérie des composés (C). Dans une première étape, celle de ce travail, nous ne pouvons que présenter cette difficulté. Il est clair cependant que notre connaissance de la géométrie de l'état de transition (pyramide à base carrée selon Berry) est bien trop sommaire pour avoir une idée sur les stabilités relatives des étapes intermédiaires (25, $\overline{35}$ et 45) qui dans chaque cas détermine $\Delta G^{\ddagger}$.

En définitive, l'interprétation des isoméries polyédriques que nous venons d'observer nous a conduits à proposer, pour chaque type de composé, un ou plusieurs chemins qui diffèrent par le nombre et la nature des étapes parcourues. Or,il existe dans la littérature des travaux comparables pour lesquels des représentations topologiques ou matricielles ont été proposées ou utilisées (voir chap. I, p.32 et 33). Aussi nous est-il apparu intéressant d'appliquer certaines de ces représentations topologiques aux différentes isomérisations rencontrées.

Les cycles pentagonaux étant branchés sur les positions 1 et 3 d'une part et les positions 2 et 4 d'autre part, il en résulte que toutes les structures où ces groupes de chiffres occupent les positions axiales sont interdites, c'est-à-dire 13, $\overline{13}$, 24 et $\overline{24}$.

Ces interdictions ramènent de vingt à seize le nombre de structures possibles (voir page 56). Nous constatons que pour huit d'entre elles : 12,23,14,34 et $\overline{12}$,$\overline{23}$,$\overline{14}$,$\overline{34}$ il est possible de procéder à des pseudo-rotations en utilisant, comme pivot, chacune des trois liaisons équatoriales. Elles ont une connectivité de trois. Les huit autres : 15,25,35,45 et $\overline{15}$, $\overline{25}$, $\overline{35}$, $\overline{45}$, ont une connectivité de deux, car seules deux liaisons équatoriales peuvent être utilisées comme pivot, la troisième conduisant aux structures interdites.

Les stéréomutations observables avec les dérivés A2, C11, C12, C13, C15 qui ne possèdent aucun élément de symétrie, peuvent être représentées par le graphe ci-dessous (fig. IV, 8) qui diffère de l'hexaastérane de DeBruin et coll., (1969), par la suppression de deux sommets afin de tenir compte de la présence dans nos composés d'un cycle supplémentaire.

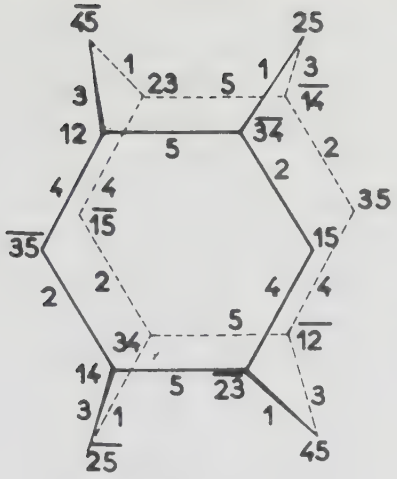
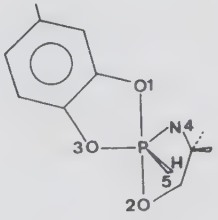


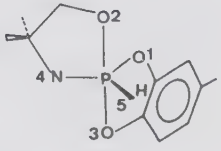
Figure IV,8.

Chaque sommet d'un tel graphe représente une structure bien définie, et chaque côté une pseudo-rotation autour d'un pivot. Le chiffre porté par une arête désigne ce dernier. Comme une pseudo-rotation équivaut à trois permutations, les structures surlignées et non surlignées alternent régulièrement.

Nous illustrerons notre propos avec le composé C12. En effet,la coalescence des deux signaux du groupement méthyle pyrocatéchinique traduit le passage de 12 à $\overline{23}$ (permutation de deux liaisons du cycle benzodioxaphospholane).



12



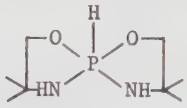
$\overline{23}$

Parmi les chemins possibles, certains,comme celui qui commence par le pivot 3 par exemple, passent par l'état à triple contrainte $\overline{45}$ (fig. IV,8) d'autres ne comportent que des états à double contrainte tels que 15, 35 ou 25, et seront de ce fait, préférés aux premiers. Dans ces conditons, le choix

est limité aux deux parcours suivants : pivots 5, 2 et 4, d'une part, pivots 4, 2 et 5 d'autre part, qui sont en tous points comparables.

A partir de la structure $\overline{23}$ précédente, pour échanger les positions endo et exo du substituant du cycle oxazaphospholane, il suffit de permuter deux liaisons équatoriales, ce qui nous amène à la bipyramide 23. Pour passer de 12 à 23 ,en évitant l'état de plus haute énergie $\overline{45}$ (triple contrainte) il suffit de suivre le processus qui comporte quatre pseudo-rotations utilisant les pivots 5, 3, 1 et 5 (voir. fig. IV, 8).

Le composé B2,quant à lui,appartient, selon la terminologie de Muetterties (1969), au groupe $P(L_1L_2)_2A$ à ligants bidentés non symétriques.



B2

L'impossibilité de distinguer un cycle pentagonal de l'autre conduit aux identités suivantes : 14 = 23, $\overline{14} = \overline{23}$, 15 = 25, $\overline{15} = \overline{25}$, 35 = 45 et $\overline{35} = \overline{45}$, ce qui réduit le nombre d'entités distinctes de 16 à 10. Dans ces conditions,le graphe qui représente le mieux les stéréomutations de ce composé serait celui proposé par cet auteur et qui figure ci-dessous(fig.IV,9)

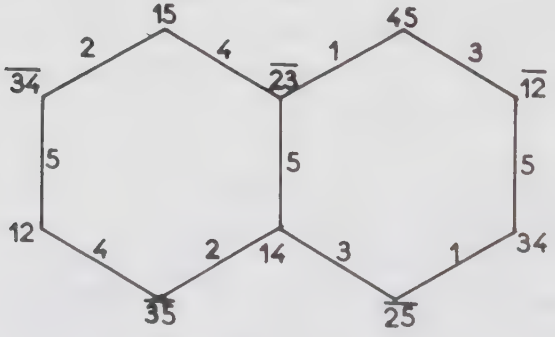
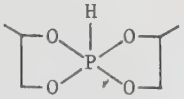


Figure IV,9

Echanger les positions exo et endo des substituants CH_3 en α de l'azote peut s'effectuer en permutant une liaison P-N et la liaison P-H,

ce qui revient à passer de 12 à $\overline{12}$. On voit sur ce graphe qu'un tel passage peut comporter au minimum cinq étapes au cours desquelles on traverse nécessairement une structure à triple contrainte comme $\overline{35}$ ou 45. Le recours à un plus grand nombre d'étapes (7) : pivots 5, 2, 4, 5, 3, 1 et 5 permet d'éviter cette barrière.

Notons enfin que le problème posé par le composé A2 a été implicitement simplifié.



A2

En effet,ce spirophosphorane obtenu à partir d'un alcool racémique $HO-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-OH$, relève, pour ses stéréomutations, de deux graphes différents; chaque fois que la molécule contient deux carbones de configurations absolues différentes, c'est le graphe de la figure IV, 8 qui convient, alors que dans le cas de configurations absolues identiques, c'est à la représentation simplifiée (fig. IV, 9), qu'il faut faire appel.

En conclusion,les observations que nous avons effectuées au cours de l'étude, en fonction de la température,des spectres de RMN de six spirophosphoranes, ont montré que l'échange intramoléculaire des liaisons de l'atome de phosphore pentacoordiné (stéréomutation) dépend, dans une grande mesure, de l'électronégativité des atomes directement liés à P.

Une première explication des résultats enregistrés peut être fournie par le mécanisme de pseudo-rotation de Berry. Il est clair cependant qu'une meilleure connaissance des états de transition (pyramides à base carrée) est nécessaire si l'on veut surmonter les difficultés rencontrées.

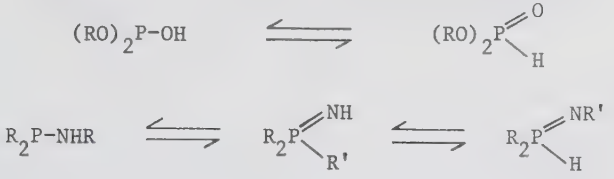
CHAPITRE V

TAUTOMERIE

La tautomérie traduit l'aptitude d'une molécule à exister, à une même température, sous deux entités structuralement différentes. L'équilibre céto énolique reste à cet égard l'exemple le plus connu. Les possibilités (au moins potentielles) de tautomérie sont si nombreuses, qu'il est indispensable de les ordonner selon des schémas généraux. Les tautoméries chaîne-cycle et par prototropie sont très répandues ; voir les monographies de Katritsky et Lagowsky (1963) et Jones (1963).

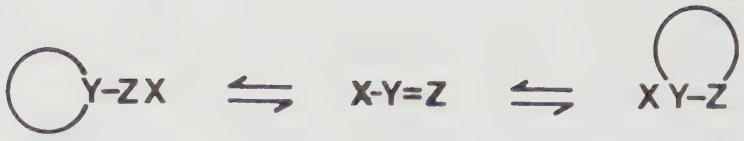
En chimie du phosphore, c'est certainement l'équilibre thiolo $\rightleftharpoons$ thiono qui paraît avoir été le plus étudié quantitativement (Kabatchnik et coll., 1960) :

En effet sur de nombreux exemples, les pourcentages des deux tautomères ont été déterminés à partir des constantes d'acidités des acides phosphorothioïques. D'autres tautoméries par transfert de proton se retrouvent en principe, dans les systèmes phosphite $\rightleftharpoons$ phosphonate (Doak et Freedman, 1961) et amino phosphine $\rightleftharpoons$ phosphinimine (Schmidpeter et Ebeling, 1968) :



En revanche la tautomérie chaîne $\rightleftharpoons$ cycle centrée sur un atome de phosphore n'avait pas été décrite avant le début de ce travail (Sanchez et coll., 1967 - Gretchkin et coll., 1968).

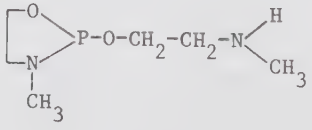
En chimie organique du carbone, la tautomérie chaîne-cycle peut exister quand une molécule contient à la fois une liaison multiple (une double liaison par exemple) et dans la chaîne un groupement susceptible de s'additionner sur cette liaison ; suivant le sens de cette addition différents équilibres peuvent être envisagés :



En fait, si nous remplaçons le système de la double liaison par un atome M disposant d'un doublet libre, nous retrouvons le phénomène de tautomérie chaîne $\rightleftharpoons$ cycle pour peu que M puisse utiliser son doublet dans la formation de deux liaisons covalentes ; dans la forme cyclique stable obtenue, la valence de M sera de deux unités plus élevée que dans la structure linéaire . On se trouve ainsi devant un type original de tautomérie : paire libre - deux liaisons.

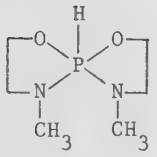
L'atome de phosphore peut jouer ce rôle puisqu'il donne facilement des composés stables possédant les valences trois et cinq.

Cette partie de notre travail trouve son point de départ lorsque nous avons répété la synthèse du composé B'10 décrit par Reetz et Powers dans un brevet de 1965 :



B'10

L'étude par spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire (^{31}P et ^{1}H) d'un échantillon analytiquement correct (cf. Chap. VII, page 180), montre d'une façon indéniable, qu'à côté de la forme tricoordinée B'10, il existe un pourcentage non nul de la forme spirophosphoranique B10 :



B 10

Relevons dans l'ensemble des données spectrographiques du tableau V,1 (page 123) les grandeurs caractéristiques du spirophosphorane B10.

En spectrographie infrarouge le spectre du produit en solution dans le tétrachlorure de carbone, présente à 2360 cm^{-1}, une bande attribuable à la vibration de valence νP-H.

En résonance magnétique du phosphore le groupement P-H donne un doublet centré sur +63,2 ppm, avec un couplage de 770 Hz ; ces valeurs sont compatibles avec celles des composés de la série (B) (cf. composé B1 à B5 tableau général II). L'intensité de ce doublet représente le neuvième de l'intensité du signal à champ faible ($\delta^{31}P$ = -137 ppm) correspondant à la structure oxazaphospholane B'10 (fig. V,1).

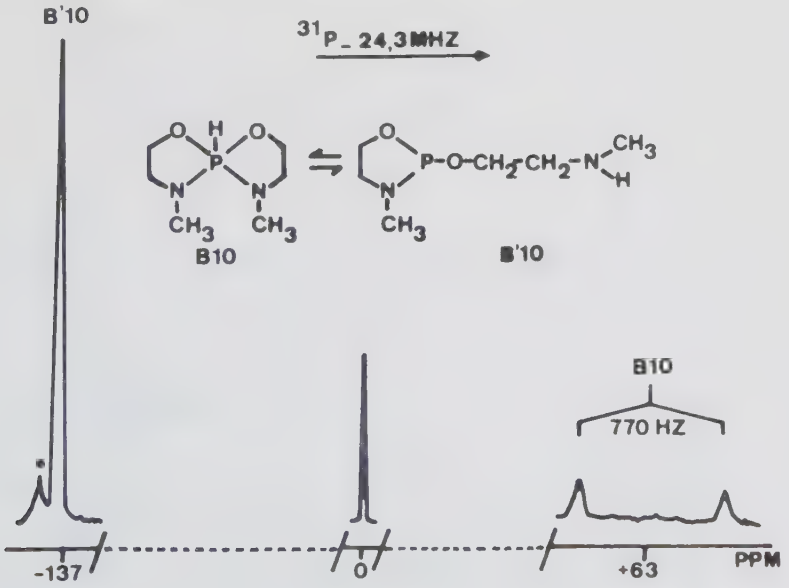


Figure V,1

Spectre de résonance magnétique du phosphore de BB'10

(* impureté non attribuée)

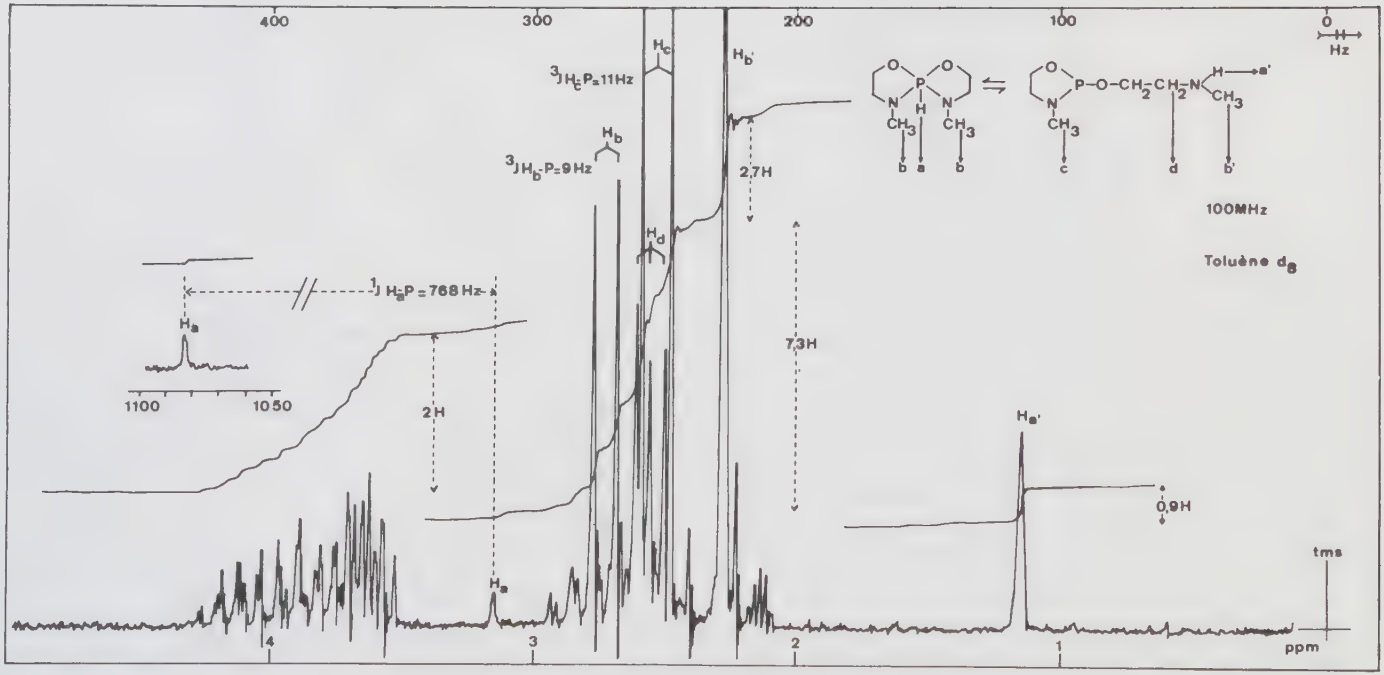


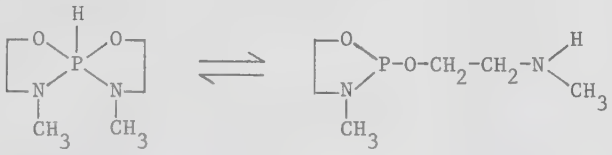
Figure V,2. Mise en évidence, par RMP, des différents sites témoins de l'équilibre BB'10.

La structure spirophosphoranique B10 a été également caractérisée par résonance magnétique protonique (fig. V,2) ; nous retrouvons pour le proton directement lié à P un doublet centré à 7,0 ppm avec une constante de couplage $^{1}JH\text{-}P = 768 \pm 2$ Hz (proton H_a sur la fig. V,2). De même les deux groupements P-N-CH_3 donnent un doublet à 2,73 ppm ($^{3}JH_b\text{-}P^{V} = 9$ Hz). Sur ce même spectre la structure oxazaphospholane B'10 est visible sur au moins quatres types de signaux correspondants aux protons notés a' (H-N), b' (H_3C-N), c (H_3C-N-P^{III}) et d (H_2C-N-). Notons la différence entre les valeurs du couplage $^{3}JH\text{-}P$ suivant la coordinance de P :

$$^{3}JH_b - P^{V} = 9 \text{ Hz} \qquad\qquad ^{3}JH_c - P^{III} = 11 \text{ Hz}.$$

Les proportions des deux structures B10 et B'10 ont été déterminées par les intégrations comparées des signaux a (H-P) et a' (H-N) d'une part et b (H_3C-N-P^{V}) et b' (H_3C-N-) d'autre part. A l'état pur ou en solution dans C_6D_6, nous avons décelé à la température ambiante 10% de forme spirophosphoranique B10.

Toutes ces observations font tout de suite penser à un équilibre tautomère cycle-chaîne entre les deux formes B10 et B'10 :



B 10 B' 10

Pour s'en assurer, il suffit de vérifier que les proportions des deux constituants varient lorsqu'on modifie les conditions expérimentales ; l'expérience la plus simple consiste à déplacer l'équilibre en abaissant la température du mélange. Le spectre de ce composé (BB' 10) enregistré à -40 °C (fig. V,3) permet d'observer l'augmentation des signaux attribués à la forme bicyclique B10, au détriment des pics caractéristiques de la structure B'10. Tout en émettant quelques réserves sur la précision des mesures effectuées à basse température, il est indubitable que le pourcentage du spirophosphorane B10 est bien plus grand (35%) à -40 °C qu'à la température ordinaire (10%). Cependant la modification la plus visible sur le spectre concerne le triplet déformé, attribué à la structure linéaire B'10, et matérialisé sur le spectre par trois flèches ; celui-ci disparaît à -40 °C.

L'existence de cet équilibre étant ainsi bien établie, nous avons tenu à nous assurer que ce n'était pas un cas unique et, dans la mesure où ce phénomène se reproduit à plusieurs exemplaires, dégager les différents facteurs qui interviennent dans sa formation.

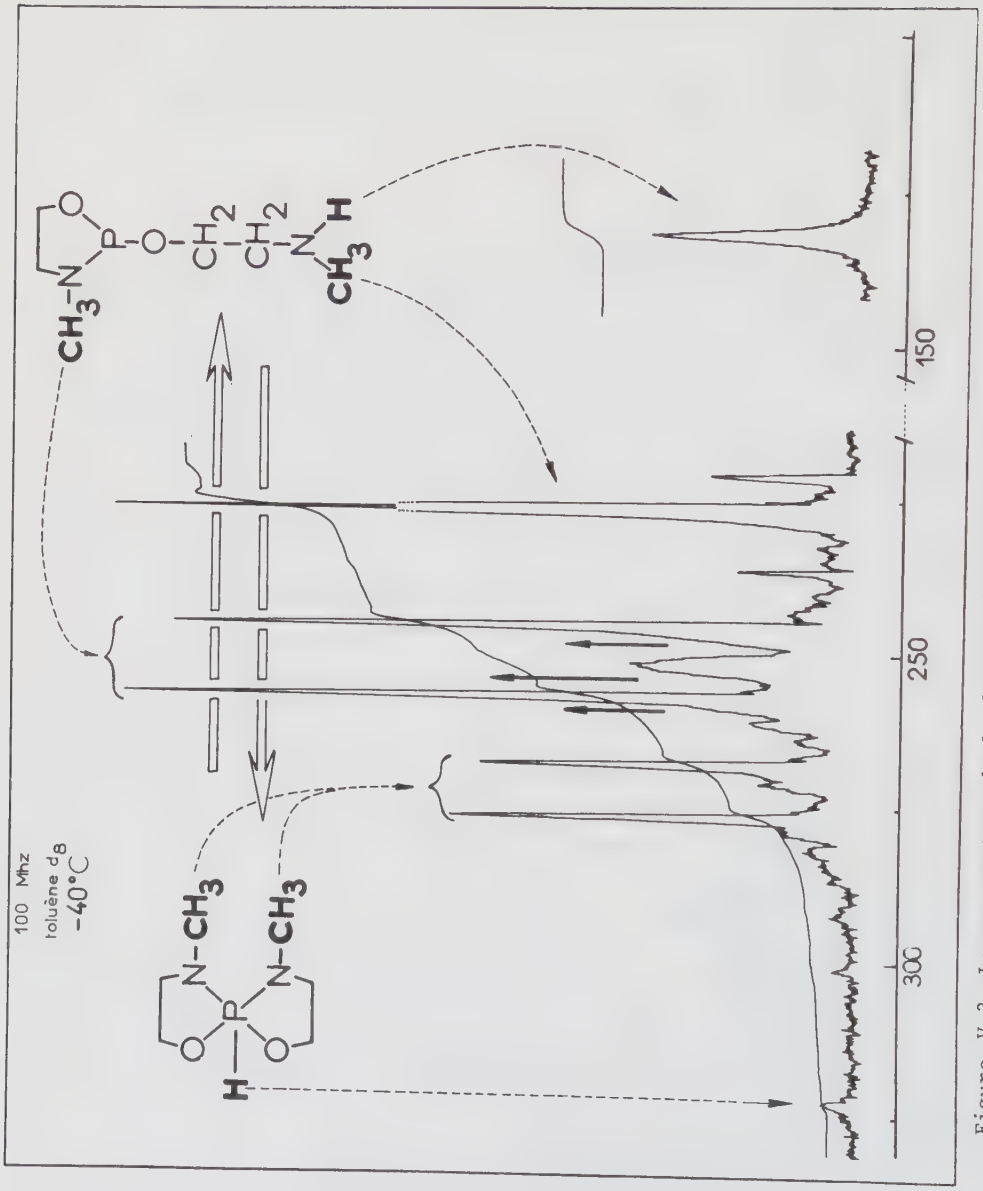
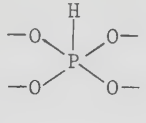


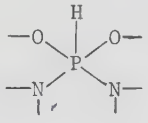
Figure V,3. Le pourcentage de la forme spirannique B10 augmente quand on abaisse la température.

A - AUTRES EXEMPLES D'EQUILIBRES TAUTOMERES

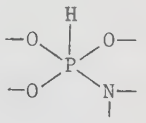
Rappelons que tous les spirophosphoranes étudiés dans ce travail appartiennent aux trois familles de dérivés suivantes :



(A)



(B)



(C)

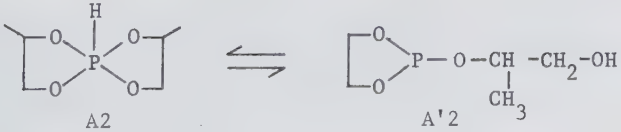
1,- *SPIROPHOSPHORANES (A)* :

Dans le chapitre II, nous avons montré que les composés de la série (A) existent exclusivement sous la forme spirophosphoranique, c'est-à-dire ne présentent pas de phénomène de tautomérie, tout au moins dans les conditions expérimentales utilisées (état pur ou en solution dans CCl_4 ou C_6D_6, température ambiante).

Cette restriction est capitale, en particulier dans le cas du spirophosphorane du glycol A1. A la température ordinaire ce composé se présente sous une forme totalement spirannique (Burgada et coll., 1967). Cependant dans une étude par spectrographie infrarouge à différentes températures Gretchkin et coll. (1968) ont prouvé l'existence de l'équilibre AA'1 :

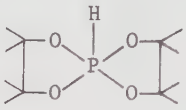
A1 A'1

Pour notre part, nous avons observé un phénomène analogue lors de l'étude des stéréomutations du spirophosphorane A2 (voir chap. IV, page 97). La forme phosphite apparaît dans le mélange dès qu'on augmente la température.



A2 A'2

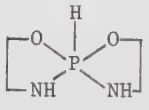
Toutefois il faut remarquer que dans les mêmes conditions, la forme phosphite (A'7) du spirophosphorane du pinacol (A7) n'a jamais était décelée.



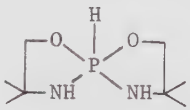
A7

II) - SPIROPHOSPHORANES (B)

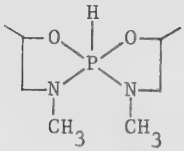
Dans cette série nous avons examiné les cinq composés suivants :



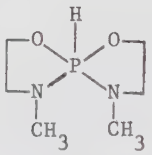
B1



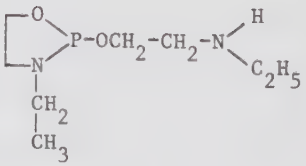
B2



B9



B10



B'12

Les spectres de RMN (^{1}H et ^{31}P) des deux premiers (B1 et B2) ne révèlent à la température ordinaire aucune trace d'un dérivé du phosphore tricoordiné. Bien plus, une solution du composé B2 dans l'hexochlorobutadiène a été portée à une température de 170 °C sans laisser apparaître de forme P^{III} due à l'ouverture d'un cycle oxazaphospholane (voir chapitre IV, page 104). Nous pouvons donc admettre que ces deux composés existent exclusivement sous une forme spirannique.

Pour le composé B9 la situation est différente ; à la température ordinaire, les formes oxazaphospholane et spirophosphorane sont présentes en quantités égales. En effet le spectre de RMN du phosphore présente deux

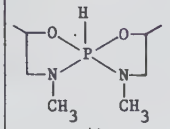
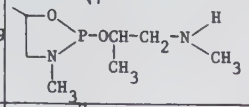
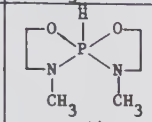
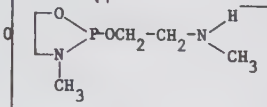
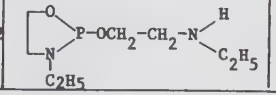
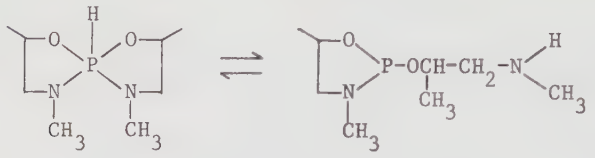
N°	composés	IR (CCl_4) $\nu P-H_1$ cm^{-1}	IR (CCl_4) νNH_1 cm^{-1}	$\delta^{31}P$ ppm	%	RMP H-P ^1J Hz	RMP H-P δ ppm	RMP H-N δ ppm	RMP H_3C-N δ ppm	RMP H_3C-N $^3J_{H-PHz}$
B9		2360		+ 65	50	a) 769 b) 758 c)	6,95- 7,22		2,70	9
B'9			3335	-145,6	50			1,67	a) 2,27 b) 2,29	
B10		2360		+ 63,2	10	768	7,00		2,73	9
B'10			3340	- 137	90			1,14	singulet 2,27 doublet 2,53	11,4
B'12			3320	- 140,6	100			1,54		

TABLEAU V , 1

Données spectrographiques (IR et RMN) de trois équilibres tautomères du type BB'.

types de signaux de même intensité : un doublet centré sur +65 ppm avec un écart de 775 Hz et un signal unique à -145,6 ppm ; cette allure du spectre traduit l'équilibre tautomère ci-dessous :



B9 (50%) B'9 (50%)

$\delta^{31}P$ = +65 ppm $\delta^{31}P$ = -145,6 ppm

Il faut rappeler que le N méthyl amino-1 propanol-2 ayant servi à la préparation de ce composé est un α aminoalcool racémique, ce qui introduit une complexité structurale supplémentaire : le spirophosphorane B9 est constitué de trois diastéréoisomères racémiques (endo-endo, endo-exo et exo-exo) et la forme B'9 de deux diastéréoisomères racémiques (cis et trans).

Les spectres de résonance magnétique protonique réalisés à 100 MHz sur une solution dans le benzène deutérié sont compliqués par la présence dans le mélange de cinq molécules structuralement différentes, et par les concentrations égales des deux tautomères; cela a pour conséquence d'empêcher l'attribution des signaux aux différentes structures correspondantes.

Néanmoins les diastéréoisomères de B10 sont visibles sur la branche à champ faible du doublet H-(P) composée de trois signaux d'intensité différente (fig. V,4).

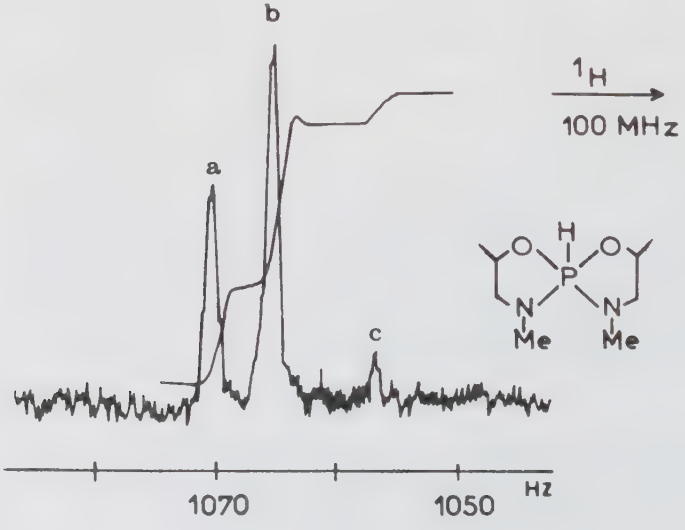


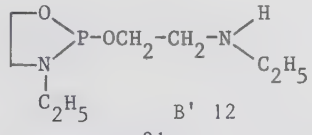
Figure V,4

Les proportions de ces trois diastéréoisomères sont comme 33 (a), 60 (b) et 7 (c). Les paramètres $^{1}JH\text{-}P$ et $\delta^{1}H$ des formes (a) et (b) figurent dans le tableau V,1 ; ce tableau groupe également les grandeurs spectrographiques de la forme linéaire B'9 ; remarquons que les deux diastéréoisomères de B'9 sont caractérisés par les deux singulets du groupe $H_3C\text{-}N$ à l'extrémité de la chaîne.

En résumé nous retiendrons de l'équilibre BB'9 deux faits remarquables :

- le pourcentage important de forme spirannique (50%)
- la formation de trois diastéréoisomères pour B9 dans des proportions (60, 33 et 7%) qui ne sont pas celles d'une distribution statistique (25, 50, 25%).

Nous ne nous attarderons pas sur le composé BB'10 qui a servi à la mise en évidence de la tautomérie spirophosphorane $\leftrightharpoons$ oxazaphospholane et passons tout de suite au composé B'12 écrit volontairement sous cette forme, car aucune trace de spirophosphorane n'a été décelée dans les spectres IR et RMN du phosphore de ce dérivé (voir tableau V,1) :



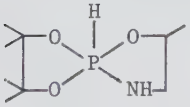
B' 12

$\delta^{31}P = -140,6$ ppm

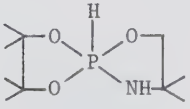
Le spectre de RMP ci-après (fig. V,5) comporte toutes les données qui permettent d'étayer cette affirmation.

III) - SPIROPHOSPHORANES (C) :

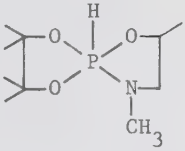
Huit composés de cette famille ont été examinés; il s'agit de :



C5



C7



C 18

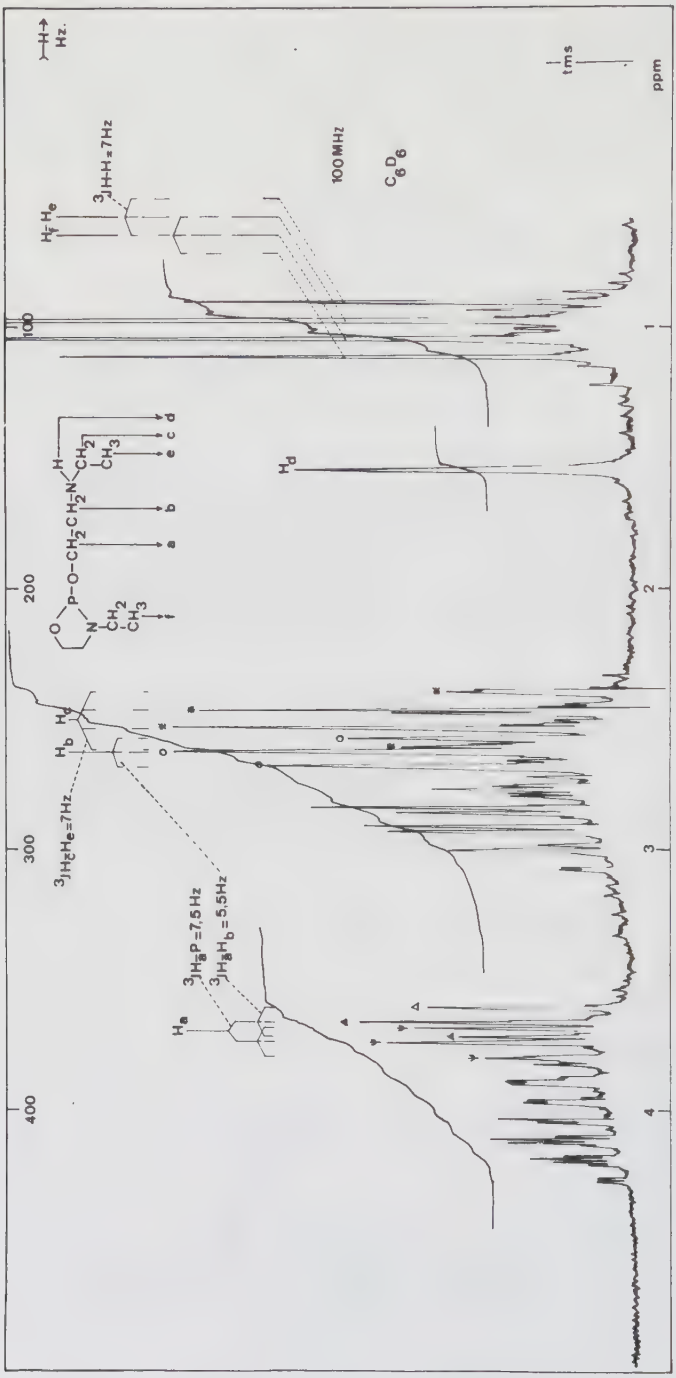


Figure V,5. Spectre de RMP du composé B'12.

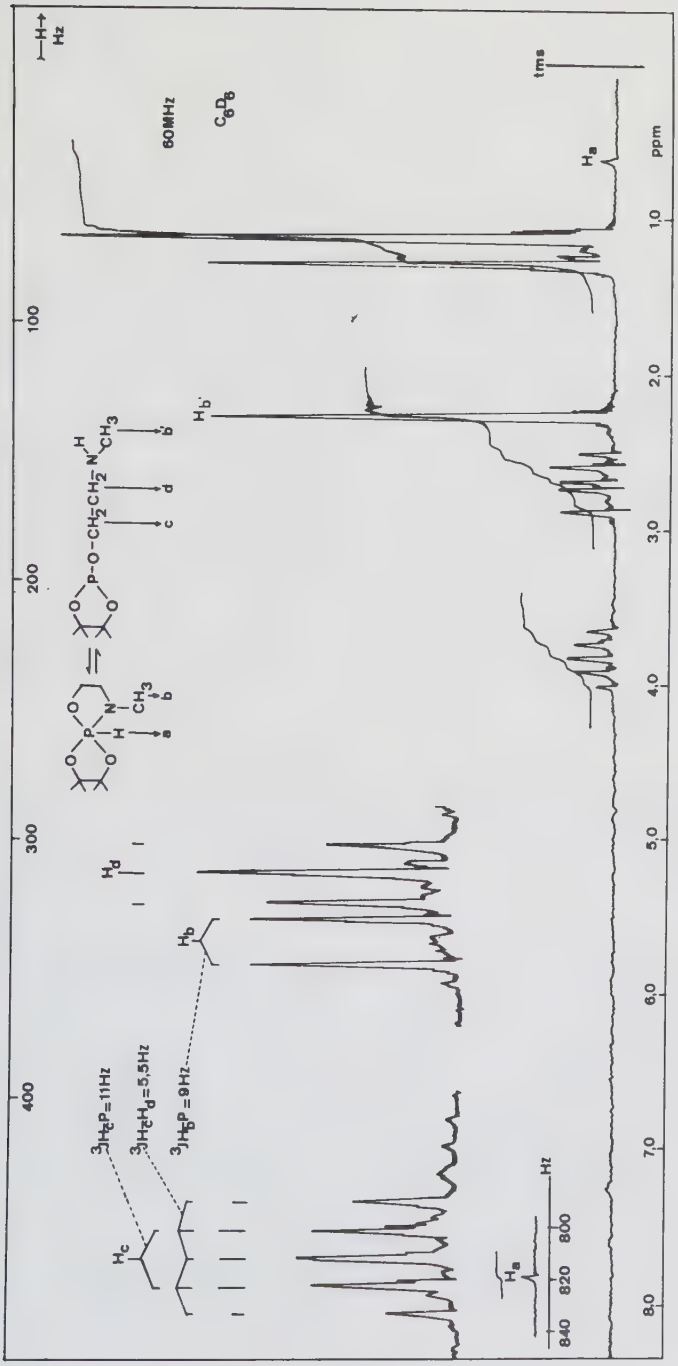


Figure V,6. Identification des sites témoins de l'équilibre tautomère CC'19.

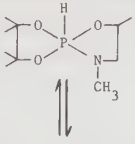
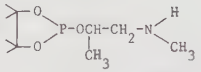
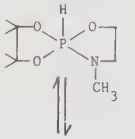
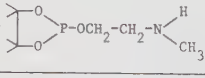
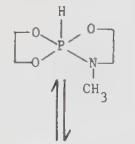
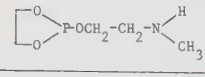
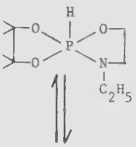
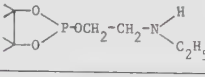
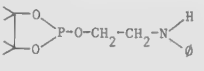
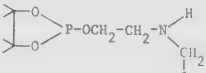
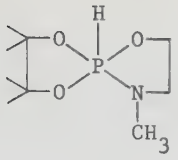
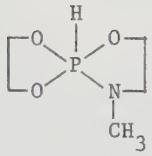
N°	composés	IR (CCl_4) νP-H cm^{-1}	IR (CCl_4) ν N-H cm^{-1}	$\delta^{31}P$ ppm	%	RMP H-P ^1J Hz	RMP H-P δ(ppm)	RMP H-N δppm	$\underline{H}_3$-C-N δ(ppm)	^3J H-P(H_3)
C18		2370		+ 55,4	60	a) 790 b) 770	7,11 7,11		doublet 2,81	9
C'18			3330	-154	40			1,48	2,30	
C19		2380		+ 51	25	782	7,13		doublet 2,80	8,5
C'19			3345	-150	75				2,26	
C20		2380		+ 44	15	794	6,97		doublet 2,66	8,6
C'20			3345	-138	85			1,10	225	
C21		2370		+ 48	3	779	7,15			
C'21			3320	-152	97			1,42		
C'22			3385	-153	100			1,44		
C'23			3315	-151	100			1,50		

TABLEAU V, 2

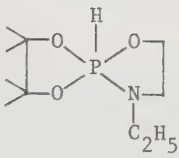
Données spectrographiques (IR et RMN) de six équilibres tautomères du type CC'.



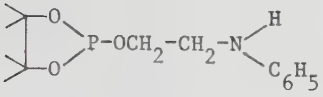
C19



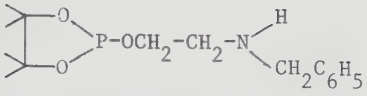
C20



C21



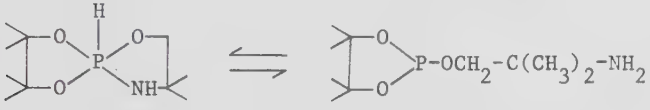
C'22



C'23

Dans cette série nous observons également une variation à peu près progressive dans la composition de l'équilibre tautomère attendu.

Ainsi le dérivé C5 existe uniquement sous une forme spirophosphoranique alors que C7 représente 90% de la composition de l'équilibre CC'7 :



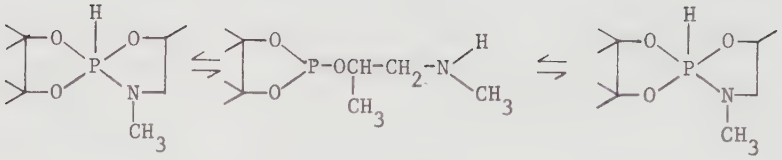
C7 (90%) C'7 (10%)

$\delta^{31}P$ = +53,6 ppm $\delta^{31}P$ = -157,4 ppm

Ce pourcentage de forme spirannique est encore plus faible avec les autres composés : 60% pour C18, 25% pour C19, 15% pour C20 et 3% pour C21; il est nul pour les deux derniers dérivés, écrits pour cette raison sous leur forme phosphite.

Nous ne détaillerons pas ici les données spectrographiques qui nous ont permis d'aboutir à ces conclusions ; le lecteur pourra se reporter au tableau V,2, où nous avons rassemblé toutes celles qui concernent les équilibres dérivant des N alcoyl aminoalcools, et à la figure V,6 représentant le spectre de RMP de l'un de ces équilibres (CC'19).

Toutefois il faut souligner la particularité de l'équilibre CC'18 : la forme spirophosphoranique est constituée de deux diastéréoisomères racémiques (C18a et C18b) en concentration non équivalentes (voir tableau V,2). Ces deux formes spirophosphoraniques étant en équilibre avec la forme phosphite, nous sommes conduits à représenter plus justement cette tautomérie par les deux équilibres suivants :



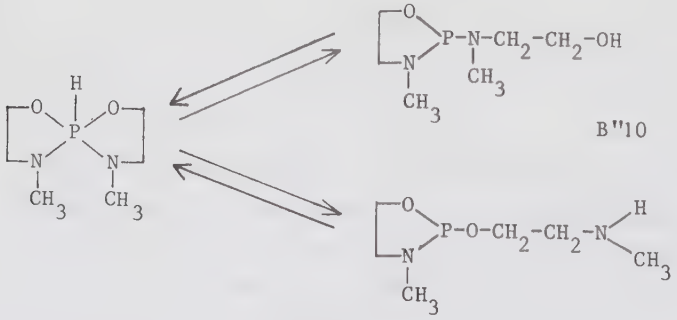
C18(a) C'18 C18(b)

Nous voudrions pour terminer cette partie descriptive qui montre que le phénomène de tautomérie $P^{V} \rightleftharpoons P^{III}$, signalé pour BB'10, n'est pas un cas unique, rapporter deux observations complétant cet aspect de notre travail ; elles concernent, d'une part, le point de rupture des liaisons qui donne lieu à la tautomérie cycle ⇋ chaîne, d'autre part, le déplacement de l'équilibre en fonction de la température.

IV) - OUVERTURE D'UN CYCLE DE LA FORME SPIROPHOSPHORANIQUE :

Il nous paraît utile de justifier l'écriture des composés du phosphore tricoordiné dans les équilibres (BB') et (CC') que nous avons adoptée, et qui fait appel, chaque fois, à l'ouverture du cycle oxazaphospholane par coupure de la liaison phosphore azote.

Pour les composés de la série (BB'), l'ouverture du cycle oxazaphospholane peut se produire par rupture, soit d'une liaison P— O, soit d'une liaison P - N, et conduire par exemple pour BB'10 à deux formes linéaires :

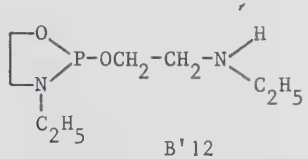


B''10

B'10

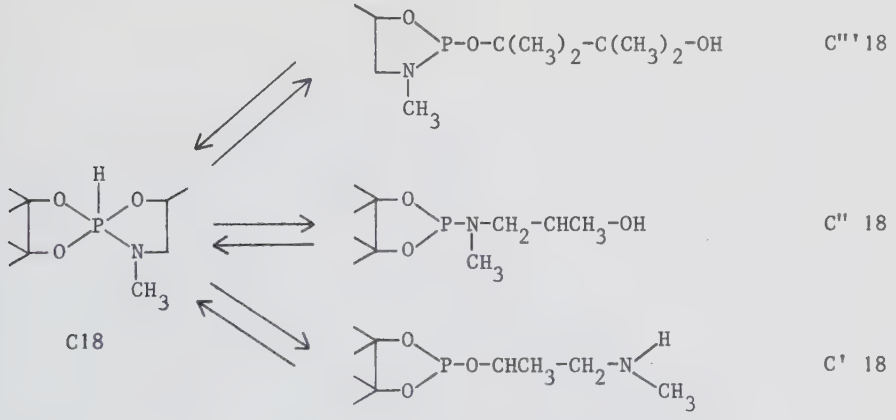
Les travaux de Reetz et Powers,d'une part,et les données spectrographiques reportées dans le tableau V,1,d'autre part, montrent bien que seule la structure B'10 est présente dans le milieu.

Une autre preuve en faveur de l'ouverture du cycle par coupure de la liaison P-N, réside dans l'analyse du spectre de RMP (voir fig. V,5) du composé B'12 qui n'existe que sous la forme du phosphore tricoordiné.



B'12

Pour les dérivés de la série (CC'), les arguments sont nombreux ; considérons par exemple l'équilibre CC'18 et les trois formes linéaires possibles par ouverture soit du cycle pinacolique (C"'18), soit du cycle oxazaphospholane (C"18 et C'18) :



C18 C"'18 C" 18 C' 18

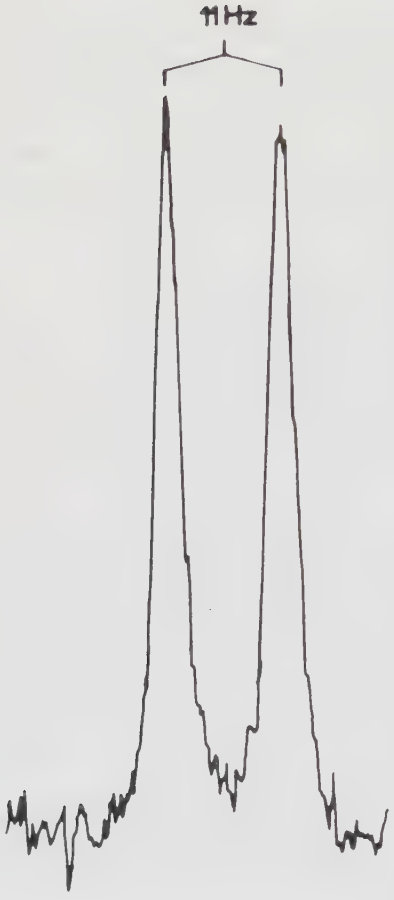
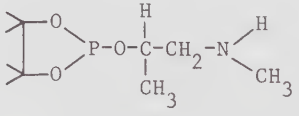


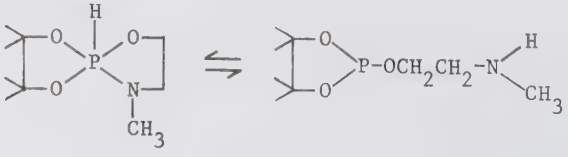
figure V,7

La présence dans le mélange des formes C"'18 et C"18 conduirait à un signal de résonance du phosphore complexe en raison, d'une part des diastéréoisomères possibles dans C"' 18 et d'autre part du couplage avec le groupement $N-CH_3$ dans les deux cas. Le signal enregistré à une radiofréquence de 24,3 MHz, est un doublet centré à -154 ppm avec un écart de 11 Hz ; un étalement de ce signal à 40,5 MHz montre que le dédoublement est dû à un couplage de P avec un proton voisin (fig. V,7 ci-contre). Or des trois formes linéaires, seule C'18 peut produire un tel signal, situé dans le domaine des déplacements chimiques des phosphites, et dédoublé par couplage entre le phosphore et le proton de $-O-C\underline{H}-C$ (^3JP-H = 11 Hz).



C'18

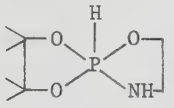
Le même raisonnement peut être appliqué à l'équilibre CC'19 :



C19 C'19

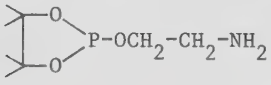
Le signal de résonance du phosphore correspondant à C'19, est ici un triplet, centré sur -150 ppm avec un couplage $^{3}J_{P-H}$ = 11 Hz. Le spectre de RMP (fig. V,6) est conforme à cette représentation de l'équilibre CC'19.

Enfin l'analyse des spectres de résonance magnétique protonique de C6 enregistrés à différentes températures, confirme ces conclusions.



C6

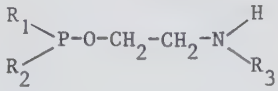
En effet,en augmentant la température, les signaux des groupements CH_3 donnent deux singulets distants de 17 Hz; de plus dans la région des protons $N-CH_2$ nous voyons apparaître un triplet ($^{3}J_{H-H}$ = 5,8 Hz) (fig. V,8). Ces deux transformations simultanées ne peuvent être attribuées qu'à la forme phosphite suivante :



C'6

La modification observée dans la région des protons $O-CH_2$, s'explique elle aussi par la formation du composé cis-dessus.

En conclusion, il est bien acquis, sur tous les exemples étudiés, que la tautomérie $P^{V} \rightleftharpoons P^{III}$ se produit par rupture de la liaison phosphore-azote du cycle oxazaphospholane. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus par Mitsunobu et coll. (1966) dans l'étude de réactions d'α aminoalcools sur des aminophosphines ; dans tous les cas l'aminoalcool réagit sur le composé phosphoré par sa fonction oxhydrile, conduisant à un composé du type :



$R_3 = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$

En revanche, dans un travail récent Greenhalgh et coll. (1970), ont montré que la phosphorylation de l'éthanolamine donne suivant la na-

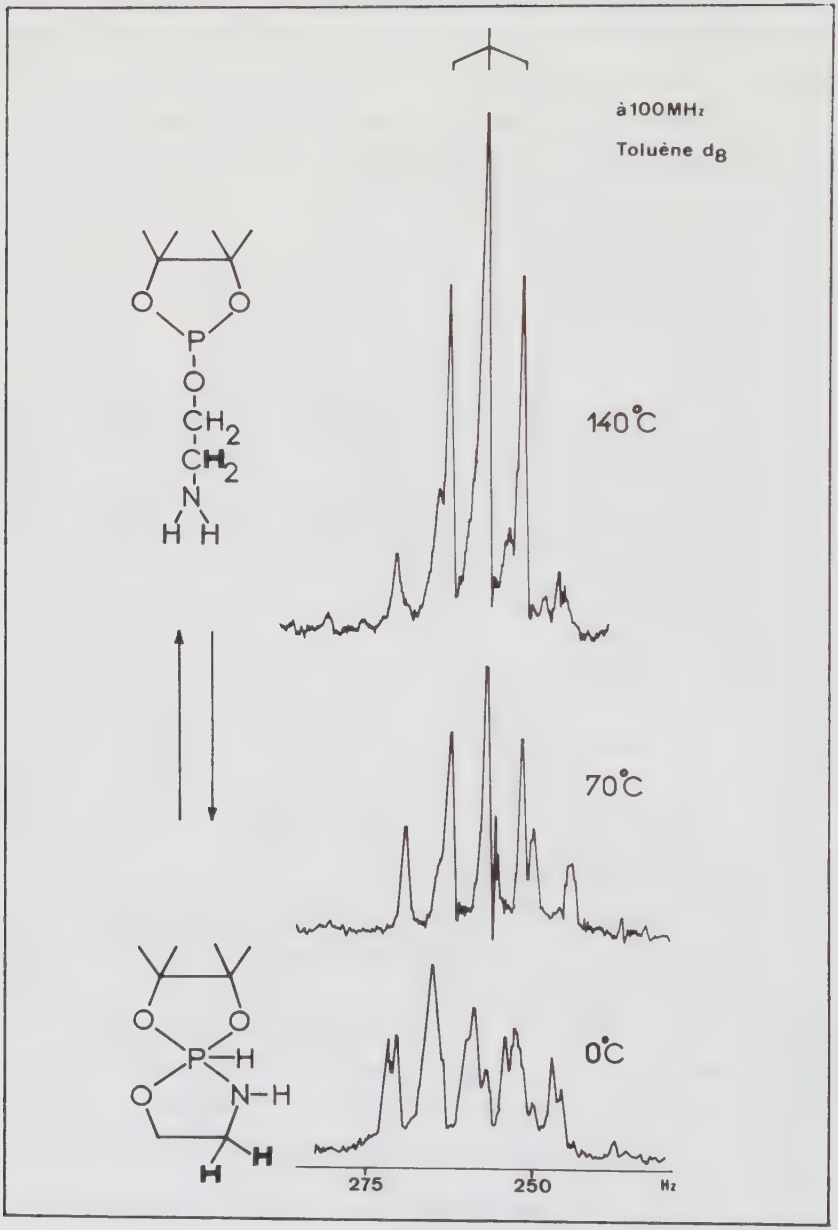


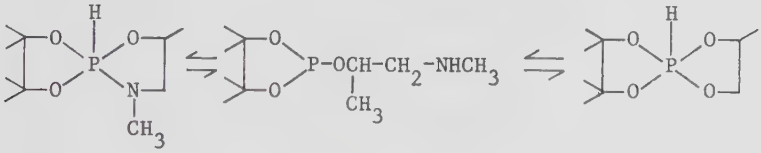
Figure V,8. Variation de l'allure du massif N-CH_2 en fonction de la température.

ture des substituants sur l'atome de phosphore un mélange de dérivés -N et -O phosphorylés.

V) - DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE TAUTOMERE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE :

Dans le but de nous assurer de la réversibilité de l'équilibre tautomère, nous avons suivi l'évolution en fonction de la température des spectres de RMP des deux composés CC'18 et CC'19.

Pour le premier de ces dérivés nous illustrerons le déplacement de l'équilibre en fonction de la température par la figure V,9, qui représente la partie du spectre comprise entre 2 et 3,5 ppm à trois températures : -40°, 27° et 90°.



C18 (a) C'18 C18 (b)

La variation d'intensité du singulet $\underline{CH_3}$-N (à 2,3 ppm) et du doublet P-N-$\underline{CH_3}$ (à 2,81 ppm) montre bien le sens du déplacement de l'équilibre quand la température varie : une élévation de température déplace l'équilibre vers la forme phosphite C'18.A -40°, les deux diastéréoisomères du spirophosphorane C18 (a et b) sont visibles non seulement sur le signal H-(P), (branche à champ fort à 3,3 ppm) mais également sur le doublet P-N-$\underline{CH_3}$; celui-ci, qui était unique à 27°, donne naissance à deux doublets d'inégale intensité que nous avons attribués à chacun des deux diastéréoisomères de C18. A cette température, la forme phosphite ne représente plus que 25% des molécules. En revanche à 90°, la concentration de C'18 est appréciable (75%) ; les deux diastéréoisomères ne donnent plus qu'un seul doublet H-P. Cette coalescence est due aux stéréomutations qui se manifestent à cette température. Après retour à la température ambiante le spectre obtenu est identique au spectre de départ. Ce qui confirme la réversibilité de l'équilibre tautomère.

Pour l'équilibre CC'19 nous observons un effet comparable ; l'équilibre est déplacé vers la forme spirophosphoranique quand la température diminue :

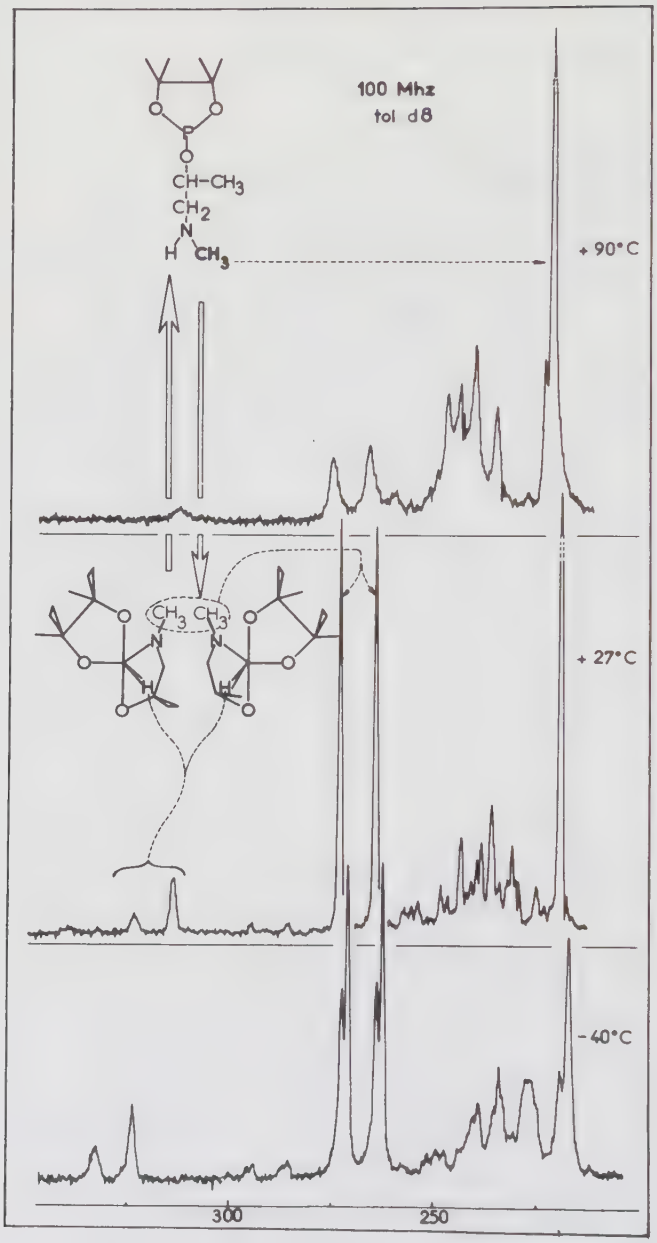
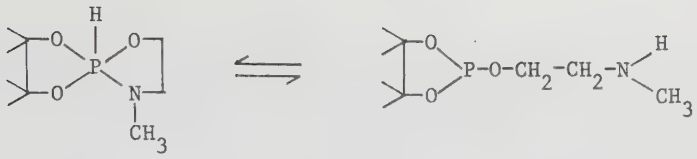


Figure V, 9. L'augmentation du pourcentage de la forme phosphite C'18 en fonction de la température, est décelée sur plusieurs sites témoins.



C19 C'19

Le tableau V,3 rassemble les pourcentages des deux formes pour différentes températures, ainsi que ceux obtenus quand on revient à la température ordinaire après chauffage jusqu'à 70°. Ces données prouvent amplement que l'équilibre observé est bien un phénomène réversible.

Les proportions des deux formes tautomères étant déterminées avec une bonne précision (de l'ordre de $\pm$ 5%), nous avons calculé, pour quelques valeurs de la température, les constantes d'équilibre $P^{V} \rightleftharpoons P^{III}$ (tableau V,3)

T °C	- 40	- 20	0	27 *	50	70	27 *
$\frac{10^3}{T(°K)}$	4,29	3,95	3,66	3,33	3,10	2,92	3,33
% P^{III} (C'19)	46	57	64	74	80	83	76
% P^{V} (C19)	54	43	36	26	20	17	24
$K = \frac{(P^{III})}{(P^{V})}$	0,852	1,325	1,778	2,848	4,00	4,882	3,166
LogK	- 0,160	0,281	0,575	1,046	1,386	1,585	1,152

TABLEAU V, 3

* Température avant et après un cycle de variation de température.

Afin d'accéder aux grandeurs thermodynamiques ΔH°, ΔG° et ΔS° nous avons reporté sur le tableau ci-dessus les valeurs de LogK et représenté sur la figure V,10 LogK en fonction de $\frac{1}{T}$.

Les relations classiques de la thermodynamique :

$$\text{LogK} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$\Delta G^\circ = -RT.\text{LogK}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$$

nous ont permis de déterminer graphiquement l'enthalpie (supposée constante dans l'intervalle de température considéré) de la réaction directe C19 ⟶ C'19:

$$\Delta H^\circ = 2{,}5 \text{ Kcal.mole}^{-1}.$$

et de calculer les grandeurs :

$$\Delta G^\circ = -0{,}65 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 10{,}6 \text{ u.e.}$$

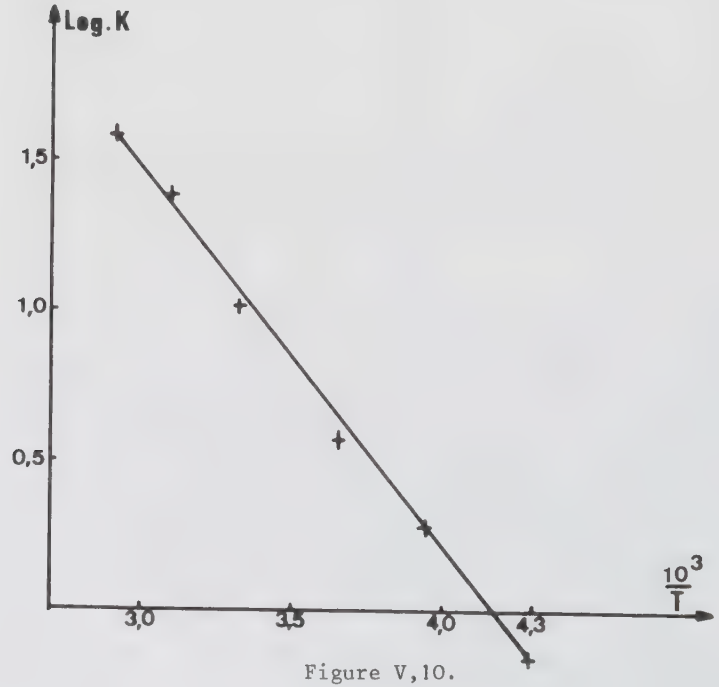


Figure V,10.

Pour ce seul exemple de tautomérie, nous avons entrepris quelques expériences montrant l'effet du solvant sur le déplacement de l'équilibre. Les concentrations des deux formes C19 et C'19 du tableau ci-dessous, ont été déterminées par RMP. Cette méthode confirme la nette augmentation de la forme spirannique en passant du produit liquide à ses solutions dans le chloroforme deutérié (Wolf et coll.,1969).

SOLVANT	sans	C_7D_8	$(CD_3)_2SO$	$DCCl_3$
% P^{III} (C'19)	75	75	65	45
% P^{V} C19	25	25	35	55

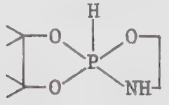
B- FACTEURS INTERVENANT DANS LA FORMATION DE L'EQUILIBRE TAUTOMERE

En définitive nous venons de montrer que l'équilibre tautomère, mis en évidence avec le composé BB'10,n'est pas un cas unique; nous le retrouvons dans un grand nombre de composés appartenant ou non à la même famille que BB'10. Bien plus l'analyse détaillée des composés étudiés permet de préciser l'influence sur la composition de cet équilibre des deux facteurs suivants :

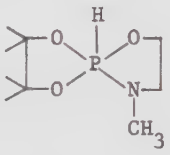
- substitution sur l'atome d'azote
- substitutions sur le cycle oxazaphospholane ou dioxaphospholane

I) - SUBSTITUTION SUR L'ATOME D'AZOTE :

D'une façon générale cette substitution se traduit par un déplacement de l'équilibre vers la forme contenant un atome de phosphore tricoordinné. A première vue, l'importance de l'effet dépend de la fonction amine de l'α aminoalcool utilisé dans la préparation des dérivés. Examinons par exemple, la série d'équilibres du type CC' (tableau V,4). Ainsi en passant de C6 à C19 le remplacement d'un groupe N-H par $N-CH_3$ se traduit par une baisse du taux de spirophosphorane de 90 à 25% :

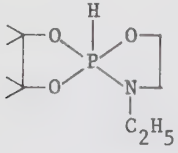


C6 (90%)

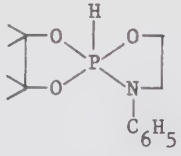


C19 (25%)

Lorsque le substituant sur l'atome d'azote est un éthyle ou un phényle le pourcentage de forme bicyclique diminue encore plus puisqu'il est de 3% dans C21 et nul dans le composé C22.

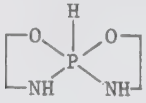


C21 (3%)

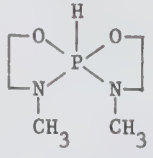


C22 (0%)

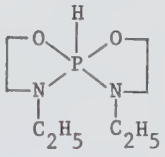
Les mêmes substitutions ont un effet plus grand sur les dérivés du type BB' ; ainsi en passant de B1 à B10 puis à B12 le remplacement successif d'un atome d'hydrogène par un groupement méthyle puis éthyle, fait tomber le taux de spirophosphorane de 100% à 10 puis 0% :



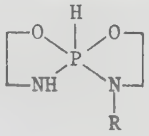
B1
(100%)



B10
(10%)



B12
(0%)

Il semblerait que l'effet de cette substitution dépende du nombre d'atomes d'azote substitués ; cette remarque trouverait une meilleure démonstration avec les dérivés du type  dont nous n'avons malheureusement pas pu disposer.

En résumé, dans les deux familles de composés étudiés (BB' et CC') la nature du reste sur l'azote, c'est-à-dire au niveau du point de rupture du cycle oxazaphospholane, joue un rôle décisif dans la prototropie Cycle ⇋ Chaîne que nous étudions. Cette observation n'est pas sans rappeler une étude de tautomérie concernant l'équilibre suivant :

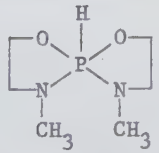
(Alper et coll. 1970)

D'une manière très comparable à ce que nous avons observé pour nos composés, le pourcentage de forme cyclique diminue progressivement lorsqu'on passe d'un substituant R = H (100%) à R = CH_3 (60%) et R = ter.C_4H_9 (0%).

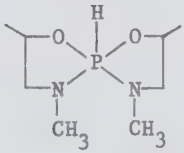
II) - SUBSTITUTION SUR LE CYCLE OXAZAPHOSPHOLANE OU DIOXAPHOSPHOLANE :

Contrairement à la substitution sur l'atome d'azote, la présence de substituants sur les atomes de carbone des cycles pentagonaux (oxazaphospholane ou dioxaphospholane) a pour effet de favoriser la formation du spirophosphorane. Les exemples sont nombreux; nous nous contenterons d'en expliciter quelques uns.

Dans la série des composés BB' (voir tableau V,4) le taux de spirophosphorane augmente de 10 à 50%, en passant de B10 à B9, c'est-à-dire par fixation d'un groupement méthyle sur chacun des cycles oxazaphospholane .



B10 (10%)



B9 (50%)

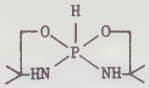
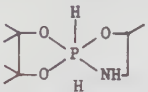
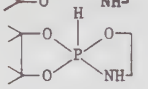
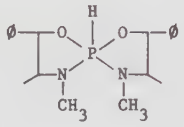
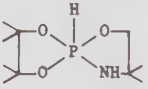
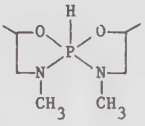
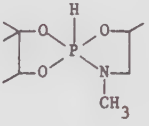
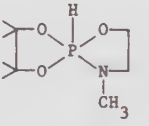
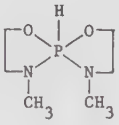
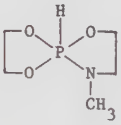
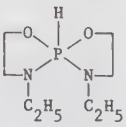
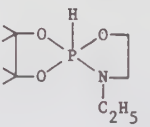
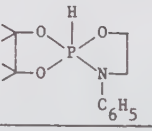
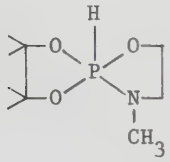
SPIROPHOSPHORANES (B) N°		%	SPIROPHOSPHORANES (C) N°		%
B2		100	C5		100
			C6		90
B11		100	C7		90
B9		50	C18		60
			C19		25
B10		10	C20		15
B12		0	C21		3
			C22		0

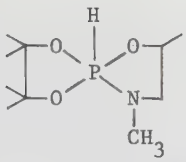
TABLEAU V, 4

Tableau récapitulatif de treize spirophosphoranes étudiés dans la tautomérie $P^{V} \rightleftharpoons P^{III}$

L'augmentation de 25% à 60% lors du passage de C19 à C18 peut être attribuée à la même cause.

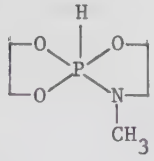


C19 (25%)

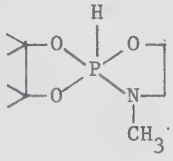


C18 (60%)

La première explication qui se présente à l'esprit est de faire appel au phénomène de stabilisation du cycle dû à la présence de substituants sur les atomes de carbone de ce cycle. Toutefois, il faut remarquer que si l'effet d'une seule substitution par un groupement CH_3 sur le cycle N méthyl oxazaphospholane est grand, (voir ci-dessus le passage de C19 à C18), il n'en n'est pas de même lorsque cette substitution intervient sur le cycle dioxaphospholane. En effet la comparaison de CC'20 et CC'19 montre que le taux de forme spirannique augmente de 15 à 25% seulement (tableau V,4)



C20 (15%)



C19 (25%)

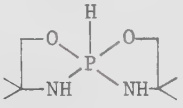
On ne peut s'empêcher de rapprocher cette remarque des observations rapportées précédemment où nous avons établi que dans les équilibres tautomères (BB') et (CC'), la forme à phosphore tricoordiné s'obtenait uniquement par rupture de la liaison phosphore-azote du cycle oxazaphospholane.

Si nous nous rappelons que les dérivés de la famille (A) existent sous la forme bicyclique, nous en déduirons que dans les équilibres (CC') le taux de spirophosphorane est essentiellement conditionné par la stabilité du cycle oxazaphospholane ; il reste à savoir quel sera l'effet de ces substituants sur le déplacement de l'équilibre $P^{V} \rightleftharpoons P^{III}$, suivant leur nature, leur nombre ou leur position par rapport à l'atome d'azote, point de rupture du cycle oxazaphospholane. Pour le moment nous ne disposons pas d'exemples suffisamment variés pour apporter une première réponse à ces questions.

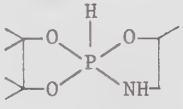
Toutefois, puisqu'il ressort de notre étude que les deux facteurs principaux intervenant dans la formation et le déplacement de l'équilibre tautomère sont :

- la substitution sur l'atome d'azote
- la présence de substituants sur le cycle oxazaphospholane.

nous pouvons donc dire, que les équilibres (BB') et (CC') seront d'autant plus déplacés vers la forme spirophosphoranique, que l'α aminoalcool dont dérive le cycle oxazaphospholane, possèdera une fonction amine primaire et des substituants sur ses atomes de carbone. Toutes ces conditions sont réalisées avec les deux composés B2 et C5 pour lesquels l'équilibre tautomère comme prévu est totalement déplacé vers la forme spirophosphoranique :

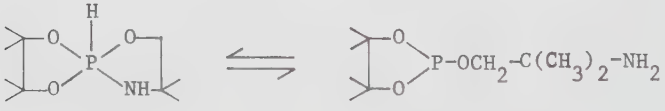


B2 (100%)



C5 (100%)

Apparemment, il devrait en être de même pour le composé C7, qui se présente malgré tout, comme un mélange à 90% de spirophosphorane et 10% de phosphite.

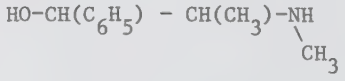


C7 (90%)

C'7 (10%)

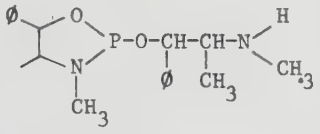
Ceci montre que les deux facteurs dont nous venons d'analyser les effets, ne sont pas les seuls intervenant dans la formation de cet équilibre tautomère.

A ce propos, il faut rappeler les résultats récemment obtenus au laboratoire (Ferekh 1971) dans l'étude des spirophosphoranes issus des (+), (-) et (ψ_+) éphédrines :



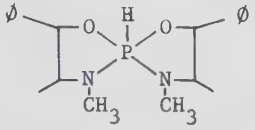
Bien que les atomes de carbone soient porteurs de substituants, la présence du groupement méthyle sur l'atome d'azote, laissait prévoir un pour-

centage non négligeable du dérivé du phosphore tricoordiné :



B'11

Or l'expérience a prouvé que les dérivés synthètisés existent exclusivement sous la forme spirophosphoranique aussi bien à la température ambiante qu'à haute température.



B 11

En dehors des facteurs liés à la nature même des composés (effet stérique des substituants, effet inductif, mésomère, dureté ou molesse des sites basiques et acides etc...) on peut penser à des facteurs liés au milieu extérieur. En particulier la présence d'impuretés en quantités catalytiques peut jou er un rôle dans l'établissement ou le déplacement de l'équilibre tautomère. D'un autre côté il n'est pas exclu que le déplacement vers une forme ou une autre soit très lent (cf. Gretchkin et coll., 1968).

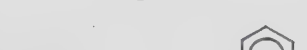
En l'absence d'étude systématique en fonction du temps la question reste posée.

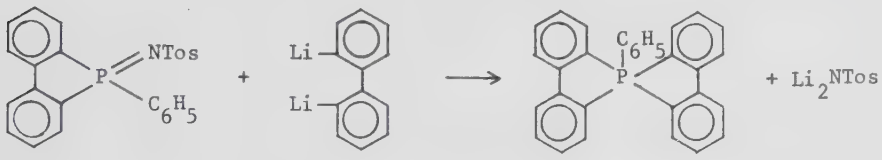
- C H A P I T R E VI -

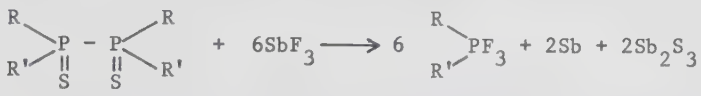
PARTIE CHIMIQUE

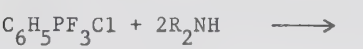
A - METHODES GENERALES DE SYNTHESE

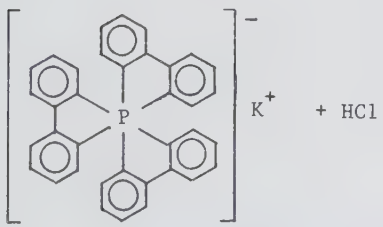
Les voies d'accès aux composés organiques du phosphore pentacovalent sont extrêmement variées : elles font appel, au départ, à des réactifs phosphorés qui peuvent posséder les degrés d'oxydation du phosphore III, IV V et VI comme le montrent les exemples * suivants :











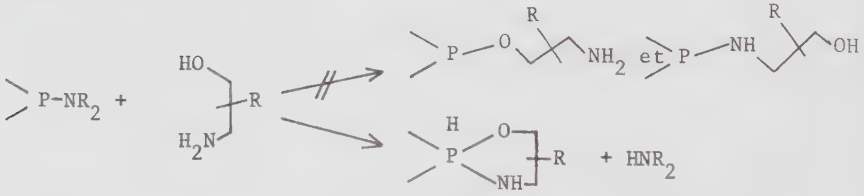
* Ces quelques réactions sont données à titre d'exemple sans noms d'auteurs ni souci d'antériorité : une monographie sur la pentacovalence de P (Hellwinkell, 1971) actuellement sous presse, présentera certainement un tableau complet du sujet.

Pour notre part,nous avons utilisé la grande réactivité des composés organiques du phosphore trivalent possédant une liaison phosphore-azote, dont on connait l'aptitude à donner des réactions de substitution avec des réactifs porteurs d'un atome d'hydrogène mobile (alcools, thiols, amine,..)

$$>P\text{-}NR_2 + HX \longrightarrow P\text{-}X + HNR_2$$

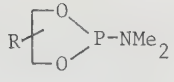
Toutefois, lorsque le réactif possède deux fonctions à hydrogène mobile en position vicinale, comme c'est par exemple le cas pour les α diols, nous observons que le clivage de la liaison P-N, avec déplacement d'amine, ne conduit pas au composé phosphoré trivalent comme dans toute réaction de substitution classique,mais à un phosphorane à liaison P-H :

Le même schéma réactionnel est applicable aux α-amino alcools à fonction amine primaire :



Ces schémas représentent formellement l'action d'une molécule de réactif bifonctionnel sur une liaison P-N d'un composé du phosphore tricoordiné : en réalité,la mise en oeuvre de ces réactions dépend essentiellement du nombre et de la nature des groupements partants NR_2, de la nature des autres liaisons de l'atome de phosphore, du type des fonctions oxhydrile et amine des réactifs.

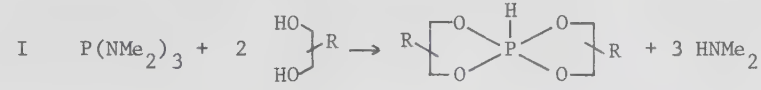
Dans ce travail, nous avons étudié l'action des α-diols (biprimaire, primaire-secondaire, bisecondaire et bitertiaire) et des α-amino alcools (à fonction amine primaire et secondaire) sur deux types de composés phosphorés : la tris(diméthyl amino)phosphine et les diméthylamino-2, dioxaphospholanes-1,3,2.

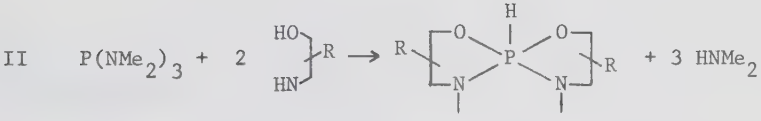
$P(NMe_2)_3$ 

I - REACTIONS DERIVANT DE LA TRIS(DIMETHYLAMINO)PHOSPHINE

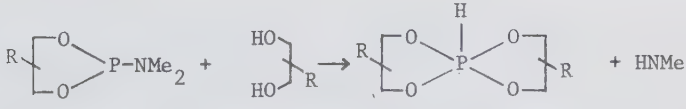
Bien que les tris(dialcoylamino)phosphines soient connues depuis la fin du siècle dernier (Michaelis 1895), la tris(diméthylamino)phosphine n'a été préparée qu'en 1958 par Burg et Slota ; Petrov et Nifantiev en firent la première alcoolyse en 1961 . Depuis, la grande réactivité de ce composé a été largement étudiée, comme en témoignent les deux monographies de Burgada, (1966) et Fluck, (1967). Celles-ci rassemblent les principales réactions de la liaison P-N ; cependant nous avons noté que l'action des α-diols et des α-aminoalcools y est fort peu développée.

Les trois liaisons P-N de $P(NMe_2)_3$ peuvent être clivées par l'action d'un α-diol ou d'une α-aminoalcool, avec départ de trois molécules de diméthylamine suivant les schémas réactionnels :

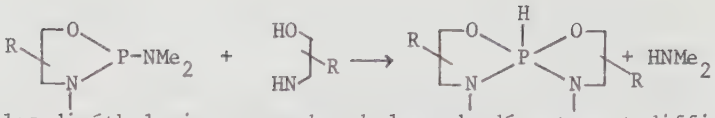
I 

II 

Remarquons que ces deux réactions mettent en jeu deux molécules de réactif bifonctionnel pour une de $P(NMe_2)_3$. Nous pouvons donc imaginer un processus en deux étapes : au cours de la première étape, une molécule de réactif engagerait ses deux hydrogènes mobiles dans la formation d'un cycle phospholane porteur d'un groupement $P-NMe_2$, sur lequel réagira à son tour une deuxième molécule de réactif. Ce processus a été confirmé dans le cas de la réaction I que nous avons réalisée à partir d'un diméthylamino-2, dioxaphospholane-1,3,2.

I' 

En revanche, un mécanisme analogue à II ne peut être proposé dans le cas de la réaction II.

II' 

En effet les diméthylamino oxazaphospholanes de départ sont difficiles à préparer et très instables.

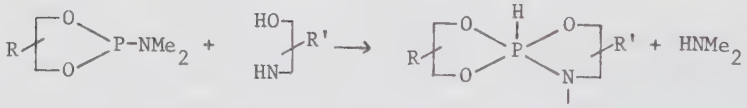
Les trois réactions I, I' et II conduisent aux deux familles des spirophosphoranes

(A) (B)

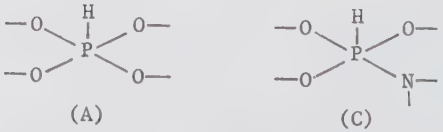
II) - *REACTIONS DERIVANT DES DIMETHYLAMINO-2, DIOXAPHOSPHOLANES-1,3,2* :

La réaction I' a déjà mis en évidence la possibilité d'utiliser la réactivité de la liaison P-N d'un diméthylamino dioxaphospholane pour obtenir un spirophosphorane. Cette réaction peut être généralisée aux diols (différents de celui qui intervient dans le cycle du dioxaphospholane) et aux α aminoalcools :

III

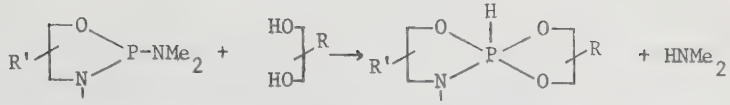
IV 

Ces deux schémas réactionnels conduisent à des spirophosphoranes dont les deux cycles sont de nature différente . Ils appartiennent aux familles de composé (A) et (C) :

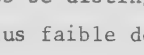


(A) (C)

Potentiellement,les spirophosphoranes (C) nous sont également accessibles par le schéma réactionnel IV' :

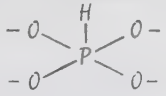
IV'  + $HNMe_2$

Cependant, compte tenu de la facilité d'obtention des diméthylamino dioxaphospholanes, de leur grande stabilité et des réserves que nous avons formulées sur la préparation des diméthylamino oxazaphospholanes, c'est uniquement le schéma IV que nous avons mis en oeuvre.

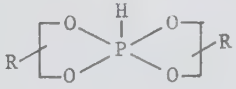
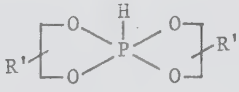
Dans les réactions III et IV, les réactifs phosphorés employés dérivent du diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2,:  , décrit par A.E. Arbuzov et Zoroastrova, (1952). Ces dérivés se distinguent de la tris(diméthylamino)phosphine par une réactivité plus faible de la liaison phosphore-azote ; la présence de substituants sur le cycle diminue la réactivité du dioxaphospholane mais, en revanche, accroit la stabilité du cycle.

Il nous faut maintenant examiner concrètement et en détail, les quatre schémas réactionnels (I à IV) mis en jeu dans la synthèse des spirophosphoranes ; nous présenterons cette étude par le biais des trois familles de spirophosphoranes.

B - ETUDE CHIMIQUE DES SPIROPHOSPHORANES

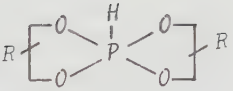
I) - *SPIROPHOSPHORANES* (A) 

Ces composés sont de deux types, suivant que les deux cycles pentagonaux sont issus d'un même α - diol (réaction I et I') ou de deux α - diols différents (réaction III) :

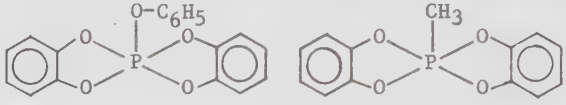
 

Si on dispose d'un nombre n d'α - diols, le nombre N de spirophosphoranes théoriquement possibles est égal au nombre de combinaisons avec répétition de n objets pris deux à deux ($N = C^2_{n+1}$) ; pour n = 15 par exemple, N est égal à 120. Comme nous le constatons, N devient rapidement grand : en fait, la complexité des réactions chimiques est telle que le nombre de spirophosphoranes (A) que nous avons préparés reste raisonnable, malgré la

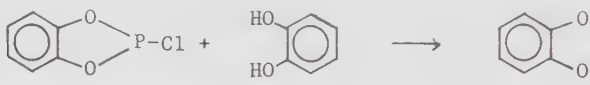
grande diversité des α-diols utilisés.

1°) - *Etude des spirophosphoranes symétriques* 

Si théoriquement le nombre total de spirophosphoranes susceptibles d'être synthétisés est égal au nombre d'α-diols, pratiquement, sur les quinze α-diols en notre possession, seuls les sept dérivés de l'éthanediol ont permis la synthèse des spirophosphoranes correspondants (tableau général I). En effet, les réactions I et I' ne sont plus tellement appropriées dans le cas des huit dérivés pyrocatéchiniques pour lesquels nous avons observé une décomposition rapide du mélange réactionnel. Cependant, après les travaux de Ramirez, (1968) et Wieber et Hoos, (1968 et 1970) sur des spirophosphoranes dérivant de la pyrocatéchine, l'existence de composés analogues possédant une liaison P-H ne peut être mise en doute :



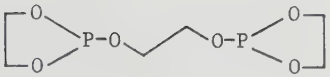
Effectivement, nous avons obtenu tout récemment le spirophosphorane dérivant de la pyrocatéchine soit à partir d'un chlorodioxaphospholane, soit à partir d'un anhydride mixte (Munoz et coll., 1971).

(1) 

(2)

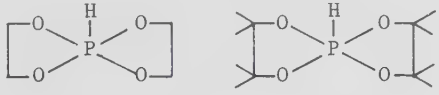
En revanche, les réactions I et I' conduisent facilement aux spirophosphoranes dérivant des éthanediols plus ou moins substitués : l'étude de ces réactions d'alcoolyse montre que la réactivité de l'α-diol diminue quand on passe d'une fonction alcool primaire à une fonction alcool secondaire, puis tertiaire.

La grande réactivité des α-diols biprimaires et primaires secondaires s'accompagne généralement de réactions concomitantes conduisant à la formation de composés du phosphore tricoordiné : par exemple, au cours des nombreuses préparations du spirophosphorane A1, nous n'avons jamais pu éviter la formation du diphosphite :



La proportion de ce diphosphite peut être réduite si les expériences sont réalisées à une température de l'ordre de 50°C,et si le glycol est toujours en excès dans le milieu réactionnel. De telles mesures ne sont pas nécessaires dans le cas des diols bisecondaires et bitertiaires,pour lesquels,en opérant dans les conditions habituelles (mélange des deux réactifs), nous avons isolé le spirophosphorane pur avec de bons rendements (70%).

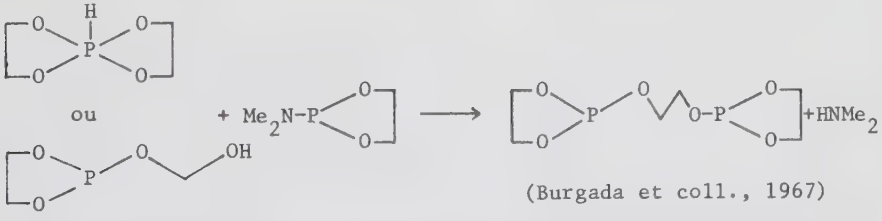
Ces résultats peuvent s'expliquer par la stabilité relative des cycles dans les tétraoxyspirophosphoranes; prenons pour exemple les spirophosphoranes de l'éthylène glycol et du pinacol :



A1 A7

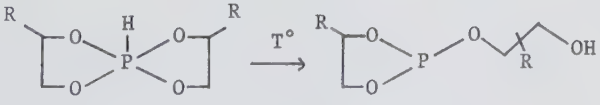
Le premier a été décrit par de nombreux auteurs (Dimroth et Ploch 1957, Burgada 1963, Nesterov,1963) sous sa forme phosphite,en raison des réactions qu'il peut éventuellement donner sous cette forme :

(3)



(Burgada et coll., 1967)

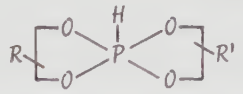
Une telle réaction est impossible avec le dérivé pinacolique A7 (Germa et coll.,1970) dont on n'a jamais observé,même à haute température, la forme phosphite obtenue par ouverture du cycle (Houalla et coll.,1969). Par contre, celle-ci se manifeste dès qu'on élève la température dans le cas de A1 (Grechkin et coll.,1968) et A2.



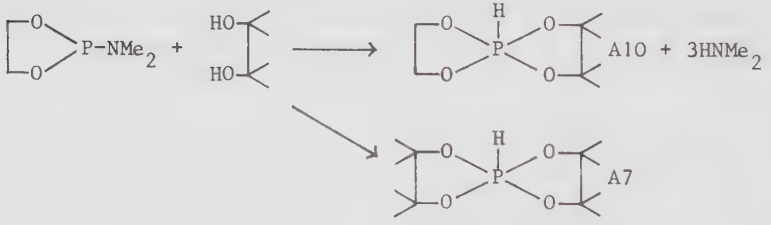
A1 (R = H) A'1

A2 (R = CH_3) A'2

Ainsi dans ces composés du phosphore pentavalent,nous retrouvons une certaine analogie avec ceux du phosphore trivalent : la stabilité du cycle dioxaphospholane est d'autant plus grande que les atomes de carbone du cycle sont plus substitués.

2°) - Spirophosphoranes : 

Pour ces composés,chacun des cycles provient d'un diol différent. L'étude de la réaction III a mis en évidence, dès la première expérience , un phénomène de réarrangement des ligants bidentés autour de l'atome de phosphore pentavalent ; ce phénomène se traduit par l'apparition,dans les produits de la réaction, des deux spirophosphoranes symétriques. La meilleure illustration nous est fournie par la synthèse du composé A10 qui conduit au mélange des trois spirophosphoranes A1, A7 et A10:

(4) 

Le spectre de R.M.N. de ^{31}P de la figure (VI,1) montre la présence des trois spirophosphoranes :

A1 (10%) $\delta^{31}P$ = + 25 ppm J P-H = 830 Hz

A10(70%) $\delta^{31}P$ = + 30,4 ppm J P-H = 812 Hz

A7 (20%) $\delta^{31}P$ = + 40 ppm J P-H = 802 Hz

Au cours de diverses expériences,nous avons constaté que le chauffage au reflux du solvant (benzène) favorisait la symétrisation de la molécule mixte. Afin d'éviter ce phénomène et d'isoler le spirophosphorane A10 pur, nous avons pris soin de ne pas soumettre le mélange réactionnel et le distillat à un chauffage prolongé à une température supérieure à 50°C,et de faire réagir le glycol sur le diméthylamino dioxaphospholane suivant la réaction (5) :

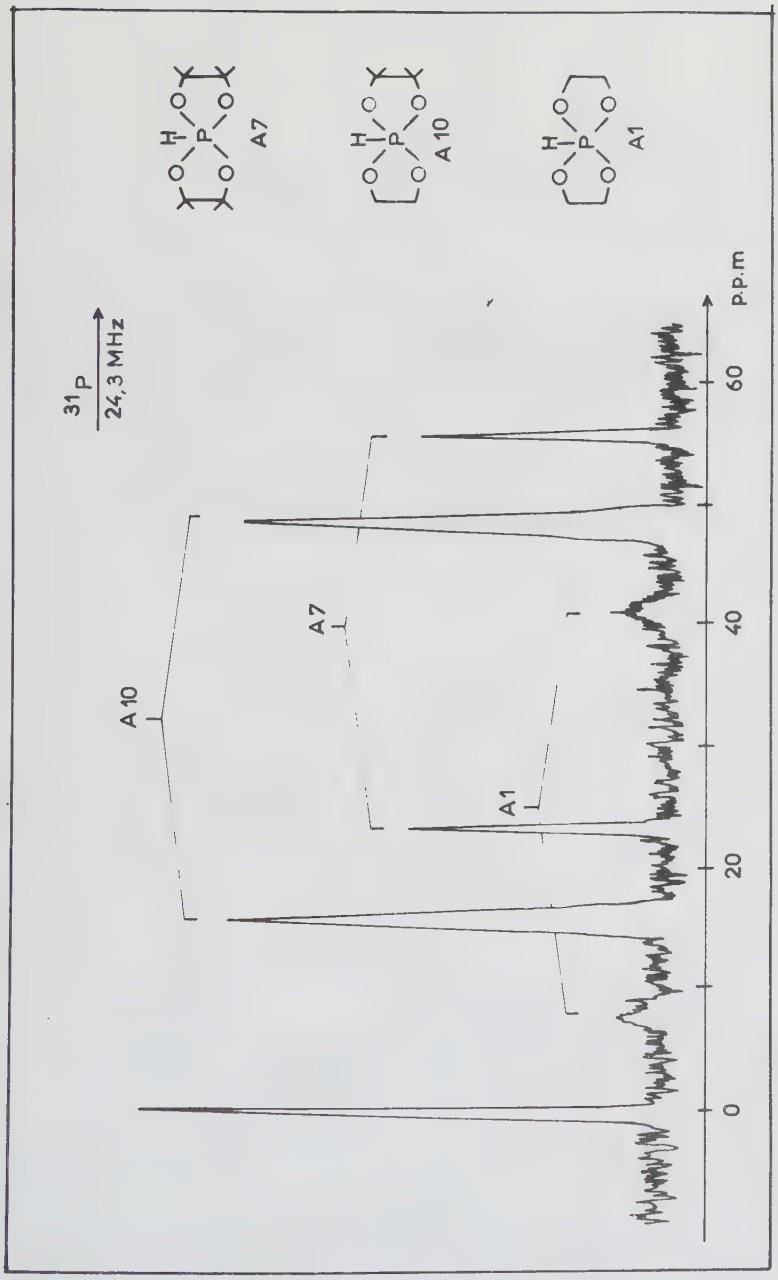


Figure VI,1

Spectre de résonance magnétique nucléaire de ^{31}P montrant la formation des deux spirophosphoranes A1 et A7 au cours d'une préparation de A10.

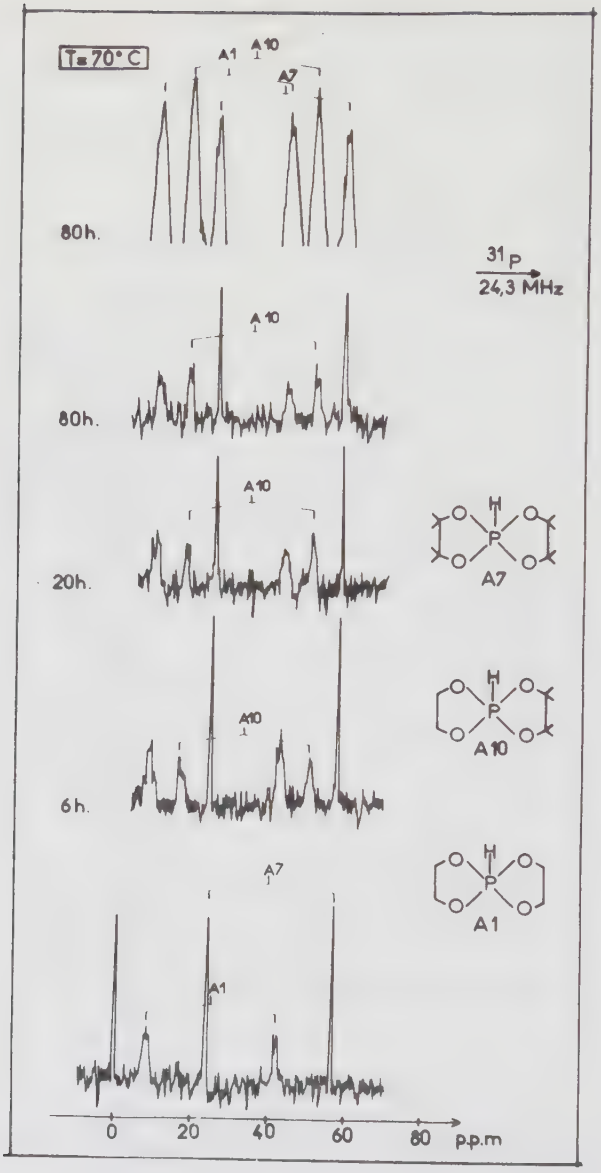
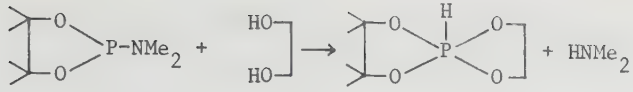


Figure VI,2

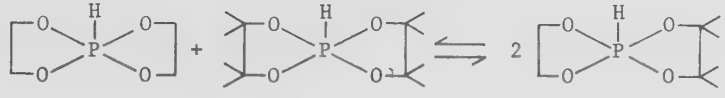
Evolution en fonction du temps,de la composition du mélange des deux spirophosphoranes A1 et A7,suivie en résonance magnétique de ^{31}P.

(5)  + $HNMe_2$

A10

Pour prouver qu'une réaction de redistribution reste néanmoins possible au cours de la préparation de A10, il faut montrer que ce spirophosphorane peut se former à partir d'un mélange des deux composés symétriques A1 et A7.

Nous avons donc réalisé cette expérience sur une solution benzénique des deux dérivés A1 et A7 en concentration égale (1 mole par litre), chauffée à une température de 70°C ; l'évolution du mélange au cours du temps est suivie par RMN de ^{31}P (fig. VI, 2). Lorsque l'équilibre est atteint, après 20 heures de chauffage, les trois spirophosphoranes sont en proportions approximativement égales : la réaction de redistribution (6) est ainsi bien démontrée :

(6) 

A1 A7 A10

(70°C, 20 heures)

Ce type de réaction de redistribution est par ailleurs bien connu dans la chimie des organométalliques et des composés du phosphore tri et tétracoordiné (Lockhart, 1965, Van-Wazer et Maïer, 1964, Riess, 1969) ; pour ces derniers, les deux exemples suivants montrent que les conditions de l'équilibre varient notablement avec la coordinance de P :

$$P(OCH_3)_3 + P(OC_2H_5)_3 \rightleftharpoons (CH_3O)_2P(OC_2H_5) + (C_2H_5O)_2P(OCH_3)$$

(120°, 15 h)

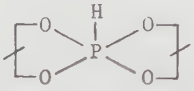
$$(CH_3O)_3P(O) + (C_2H_5O)_3P(O) \rightleftharpoons (CH_3O)_2P(O)(OC_2H_5) + (C_2H_5O)_2P(O)(OCH_3)$$

(120°, 6 jours) (Moedritzer et coll., 1963)

D'après nos observations, les réactions de redistribution s'accomplissent dans les tetraoxyspirophosphoranes avec une facilité comparable à celle des phosphites. Ce résultat paraît logique si nous admettons, pour expliquer le mécanisme de la réaction, le passage par un intermédiaire phosphite résultant de l'ouverture du cycle dioxaphospholane.

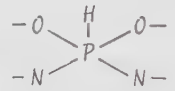
En conclusion, l'étude des réactions I, I' et III a montré que l'action d'un α-diol sur la tris(diméthylamino)phosphine et les

diméthylamino-2, dioxaphospholane-1,3,2 conduisait exclusivement à un tétraoxyspirophosphorane à liaison P^V-H :



Dans le cas de la réaction III, nous avons étudié, sur un exemple, une réaction de redistribution analogue à celles que nous connaissons pour les composés phosphorés tri et tétracoordinés ; d'autres exemples, que nous rencontrerons par la suite (en particulier dans les spirophosphoranes C) nous laissent entrevoir un domaine d'application plus général de ces réactions aux composés du phosphore pentacovalent. Cette étude,qui n'a été ici qu'ébauchée,mériterait d'être poursuivie dans le but de déterminer les constantes d'équilibre et les grandeurs thermodynamiques concernant les stabilités relatives des différents spirophosphoranes symétriques et mixtes .

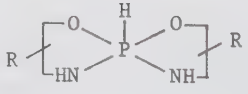
II) - SPIROPHOSPHORANES (B)



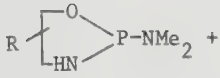
Ces composés possèdent deux cycles oxazaphospholane issus d'un même α-aminoalcool. Pour ces réactifs, quelle que soit la fonction alcool,nous ferons une distinction entre ceux qui présentent une fonction amine primaire ($-NH_2$) et ceux pour lesquels cette fonction est secondaire (-NHR). Cette différenciation se justifie par le rôle prépondérant que joue le substituant sur l'atome d'azote, dans la nature des produits finalement obtenus.

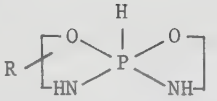
1°) - *Aminoalcools à fonction amine primaire* :

L'application du schéma réactionnel II, aux α-aminoalcools à fonction amine primaire , conduit facilement aux spirophosphoranes symétriques à liaison P-H, (tableau II).



Cette aptitude de l'aminoalcool à donner le spirophosphorane, est si remarquable,qu'elle se manifeste même dans un cas aussi défavorable que celui de la synthèse des oxazaphospholanes :

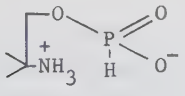
(7) $2P(NMe_2)_3 + 2$ →  + $4HNMe_2$

 + $P(NMe_2)_3$ + $3HNMe_2$

Ainsi donc, le dérivé spirophosphoranique se forme exclusivement et l'excès de $P(NMe_2)_3$ qui n'a pas réagi se retrouve à la fin de la réaction ; cela explique, dans une certaine mesure, pourquoi les diméthylamino-oxazaphospholanes dérivant des éthanolamines sont impossibles à préparer.

Dans l'étude de ces spirophosphoranes, nous n'avons pas rencontré de complications chimiques, comme pour les dérivés (A), résultant par exemple de l'ouverture du cycle oxazaphospholane ; il est vrai que celui-ci est très stable : lorsque le spirophosphorane B2 est porté à une température élevée (150°C) nous n'avons pas observé de formation du dérivé tricoordiné (cf. chap.IV).

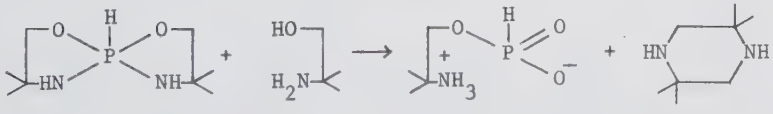
Cependant, au cours de la préparation de B2, il se forme un produit solide, insoluble dans le mélange réactionnel et identifié comme étant le phosphonate suivant :



$\delta^{31}P$ = -6 ppm (en solution méthanolique)

$^1J_{P-H}$ = 650 Hz

Nous pensons que ce dérivé résulte d'une réaction secondaire dans laquelle l'aminoalcool réagit sur le spirophosphorane (Ferekh et coll., 1971) :

(8) 

Dans le paragraphe qui suit, la justification de cette réaction sera établie.

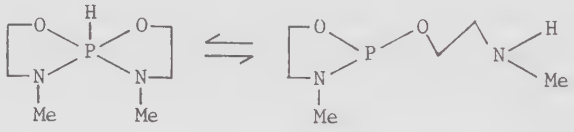
2°) - *Aminoalcools à fonction amine secondaire* :

Pour ces réactifs, la formation du dérivé pentacovalent n'est plus aussi aisée. Bien qu'aucun changement apparent n'intervienne dans le déroulement de la réaction - en particulier le déplacement d'amine reste quantitatif - les produits obtenus sont différents suivant la nature du substituant R lié à l'atome d'azote. Envisageons les deux cas suivants :

a) - R = CH_3

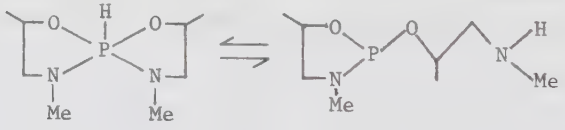
Reetz et Powers, (1965) furent les premiers à étudier l'action de la N-méthyl éthanolamine sur $P(NMe_2)_3$. Nous avons repris cette expérience pour isoler un composé analytiquement pur dont les données spectrographiques nous permettent de déceler, à côté du dioxaphospholane B'10, la présence du spirophosphorane B10 en faible quantité (10%).

Les mesures de chimie physique, développées au chapitre V, ont montré que c'est sous l'aspect d'un équilibre tautomère phosphorane $\rightleftharpoons$ phosphite qu'il faut considérer le résultat de la réaction III sur la N-méthyléthanolamine.



B10 B'10

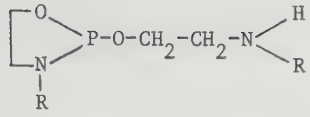
Pour terminer avec les N-méthyl aminoalcools, notons que le N-méthyl amino-1, propanol-2, donne également un équilibre tautomère chaîne cycle :



B9 B'9

b) - R = C_2H_5, Cycl. C_6H_{11}, C_6H_5, CH_2-C_6H_5 :

Avec ces quatre éthanolamines N-substituées, nous avons rencontré des difficultés croissantes dans l'application du schéma réactionnel III. Pour les deux premiers (R = C_2H_5, R = cycl. C_6H_{11}), le produit obtenu n'a pas une structure spirophosphoranique mais oxazaphospholane :



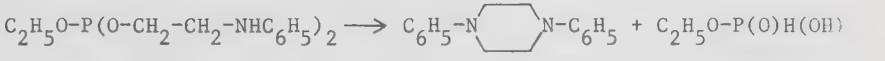
B'12 R = C_2H_5

B'13 R = cycl. C_6H_{11}

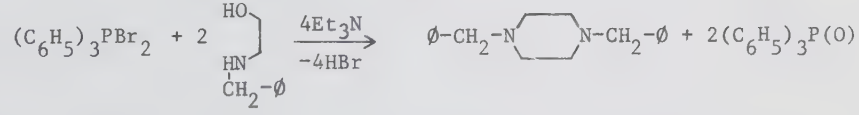
En revanche dans le cas de la N-phényl éthanolamine, le mélange réactionnel se décompose à la distillation en donnant un composé solide, identifié comme étant la diphényl pipérazine. Notons que l'oxazaphospholane attendu (R = C_6H_5) a été caractérisé, par RMN de ^{31}P, sur un échantillon du produit avant sa purification. Avec le N-benzyl aminoéthanol, le produit principal de la réaction est la dibenzyl pipérazine, obtenue avec un bon rendement (Sanchez et coll., 1968).

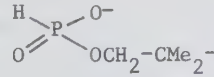
Ces résultats montrent la complexité de la réaction III dès qu'on introduit un substituant sur l'atome d'azote de l'α-aminoalcool. En particulier, la formation de pipérazine au cours de réactions analogues, a été montrée à deux reprises :

- Mitsunobu et coll., (1966) ont préparé des composés du type C_2H_5-O-P(O-CH_2-CH_2-NHR)$_2$ dans le cas où R = CH_3 et R = C_2H_5. Lorsque ce substituant est un phényle, ces auteurs ont observé une décomposition au cours de la distillation, avec formation de pipérazine, suivant la réaction :

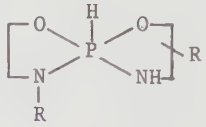


- Okada et coll. (1970), obtiennent également des pipérazines et des aziridines par action d'α-aminoalcools N substitués sur $(C_6H_5)_3PBr_2$. Citons par exemple la réaction :

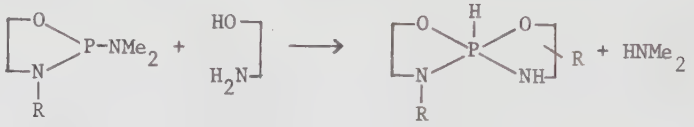


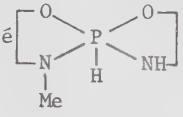
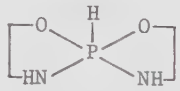
Nos résultats pourraient s'interpréter par des réactions similaires ; en particulier, le schéma (8) proposé pour expliquer l'apparition d'un phosphonate  au cours de la synthèse du spirophosphorane B2, relève bien du type de réaction de Mitsunobu et coll., (1966). Pour notre part, concernés par l'obtention des composés du phosphore pentavalent, nous n'avons pas cherché à approfondir davantage cette intéressante réaction.

Nous terminerons l'étude des spirophosphoranes (B) en rappelant quelques essais de synthèse de spirophosphoranes dissymétriques du type :



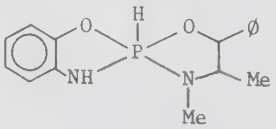
Pour ces dérivés, les deux cycles oxazaphospholane sont issus de deux aminoalcools différents ; nous avons tenté de les préparer par application du schéma réactionnel (9) :

(9) 

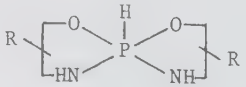
Observons que les oxazaphospholanes qui nous servent de réactifs de départ, possèdent deux liaisons P-N dont l'une est intracyclique, et peut être également lysée par l'aminoalcool. De ce fait, la réaction se complique, de telle sorte qu'il nous a été pratiquement impossible de synthétiser un spirophosphorane dissymétrique du type (B). Ainsi, au cours de la préparation du composé  , c'est surtout le spirophosphorane symétrique B1 que nous avons isolé : 

B1

Cependant, dès que le cycle oxazaphospholane est substitué, comme c'est par exemple le cas pour celui qui dérive de l'éphédrine, les spirophosphoranes mixtes sont alors facilement synthétisés (Ferekh et coll., 1970).

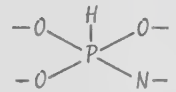


En résumé, les α-aminoalcools à fonction amine primaire réagissent sur la tris(diméthylamino)phosphine, suivant la réaction III, pour donner les spirophosphoranes (B) :



Si la fonction amine est secondaire, la réaction III est alors plus complexe ; suivant la nature du substituant sur l'azote nous avons montré :

- l'existence d'un équilibre tautomère spirophosphorane $\rightleftharpoons$ phosphite ($R = CH_3$)
- la structure oxazaphospholane adoptée par certains dérivés ($R = C_2H_5$, Cycl. C_6H_{11})
- la formation principalement de pipérazines ($R = C_6H_5$ et $CH_2-C_6H_5$).

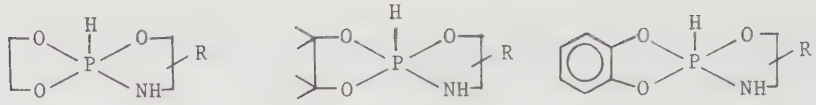
III - SPIROPHOSPHORANES (C) : 

Possédant deux cycles de nature différente, issus l'un d'un α-diol, l'autre d'un α-aminoalcool, ces spirophosphoranes ont été préparés pour la première fois au laboratoire en 1967 selon le schéma IV ; nous l'avons,par la suite,appliqué avec succès à un grand nombre d'exemples (Sanchez et coll., 1968 et 1969). Comme dans le cas des spirophosphoranes (B), la nature des composés obtenus dépend essentiellement de la fonction amine de l'aminoalcool.

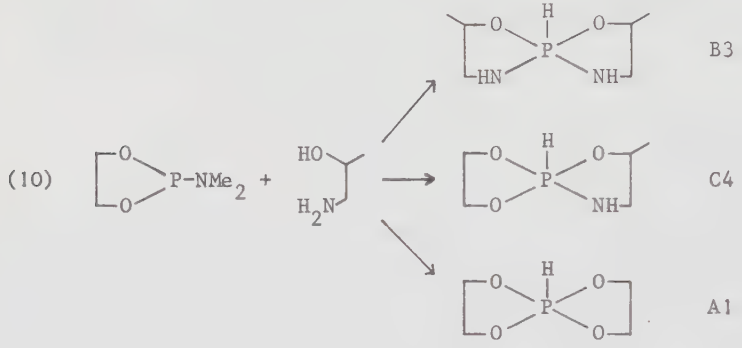
1°) - *Aminoalcools à fonction amine primaire* :

Ces réactifs manifestent une grande aptitude à donner des spirophosphoranes, ce qui explique le nombre (une vingtaine) de composés isolés (tableau III). Cependant, sans avoir utilisé dans nos préparations des conditions strictement comparables,(concentrations des réactifs, solvant, température) des différences sont apparues, très nettement, dans le déroulement et l'aboutissement de la réaction IV, suivant la nature,d'une part de l'α-aminoalcool et d'autre part du cycle dioxaphospholane. Nous ne considérerons que ce dernier point pour lequel les phénomènes sont les plus différenciés.

Illustrons l'essentiel de nos observations chimiques par une étude comparative de trois types de composés (C),dont le cycle dioxaphospholane dérive respectivement de l'éthanediol, du pinacol et de la pyrocatéchine:



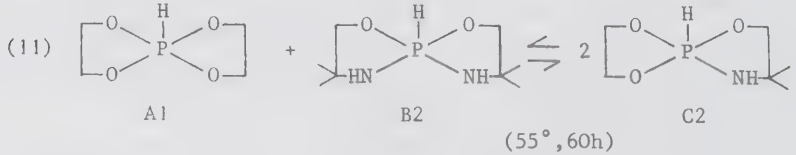
Le fait principal, qui ressort de cette étude, est l'existence d'une réaction de redistribution. Ainsi,au cours de la préparation du dérivé C4, nous n'avons jamais pu éviter la formation des dérivés symétriques A1 et B3 :



En revanche,cette complication de la réaction ne se produit pas avec les cycles tétraméthyl et benzo dioxaphospholane ; les dérivés mixtes ont été isolés :

La réalisation d'une expérience de redistribution,comparable à celle que nous avons décrite pour les tétraoxyspirophosphoranes (réaction 6),a montré que le dérivé mixte C4 se formait facilement (5 mn à 100°C, Beslier, 1969) à partir des composés symétriques A1 et B3.

Par ailleurs,nous avons pu obtenir le composé C2 en l'absence des spirophosphoranes symétriques ; cependant la réaction de redistribution (11) a été menée à bonne fin ; nous l'avons suivie par RMN de ^1H : à 55°C, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est inférieur à 60 heures (fig. VI, 3) .



A l'équilibre, le pourcentage du dérivé mixte C2, déterminé par intégration

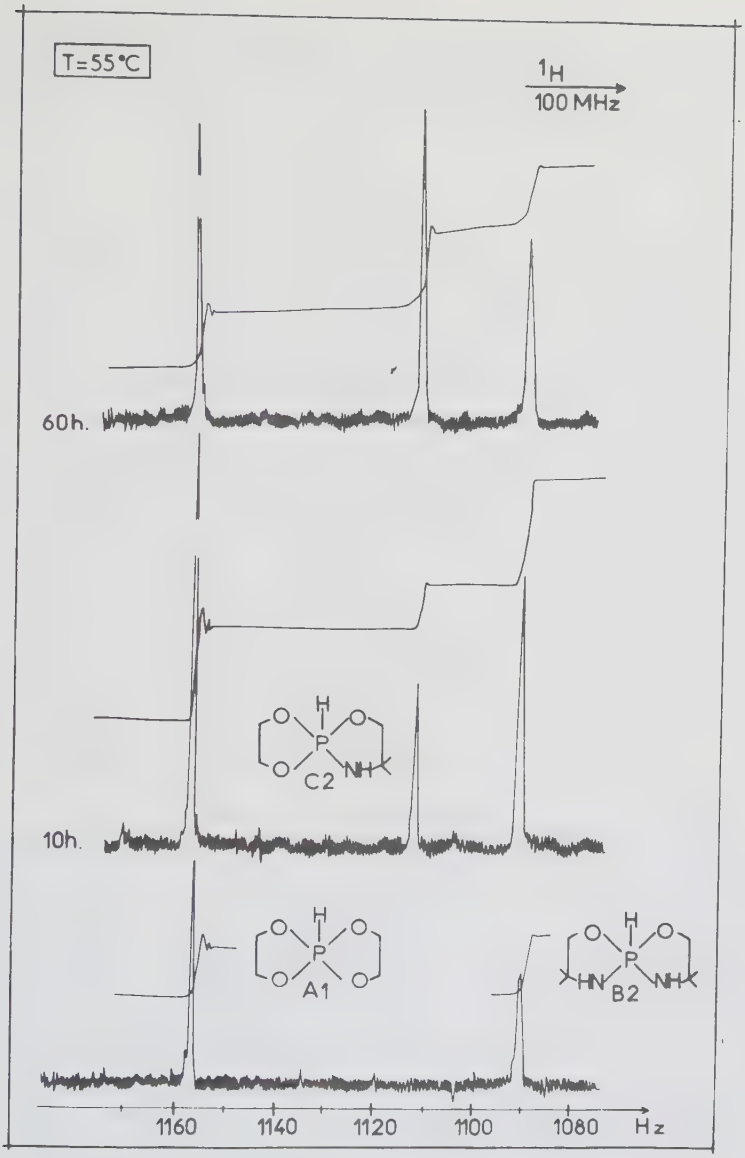


Figure VI, 3

Evolution en fonction du temps,de la composition du mélange des deux spirophosphoranes A1 et B2,suivie par résonance magnétique de ^{1}H.

de la branche à champ faible du doublet H-(P), est de l'ordre de 60% (Fig. VI, 3). Nous avons également effectué la réaction précédente à partir du spirophosphorane du pinacol A7, au lieu de A1,et constaté que la redistribution ne se produisait pas,malgré un chauffage prolongé (deux jours) à une température de 130°C.

Ces résultats suscitent les deux remarques suivantes :

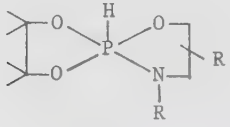
- Quelque soit l'α - aminoalcool, les réactions de redistribution ne sont observées que lorsque le cycle dioxaphospholane dérive de l'éthanediol ;

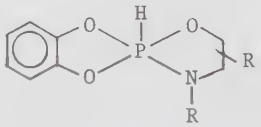
- Les conditions (température et temps de chauffage) d' obtention de l'équilibre sont sensiblement les mêmes que celles des spirophosphoranes (A), c'est-à-dire comparables à celles des composés tricoordinés.

Il semble donc confirmé, que les réactions de redistribution dans les spirophosphoranes dépendent essentiellement de la stabilité du cycle dioxaphospholane et qu'elles se produisent par le passage par un intermédiaire phosphite.

2°) - *Aminoalcools à fonction amine secondaire* :

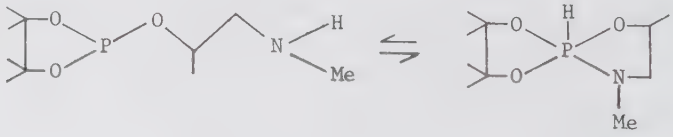
Nous venons de voir que les phénomènes de réarrangement intermoléculaires étaient toujours possibles lorsque le cycle dioxaphospholane était non substitué; aussi, nous ne considérerons dans cette étude, dans un souci de simplification, que les composés possédant des cycles tetraméthyl et benzo dioxaphospholane :



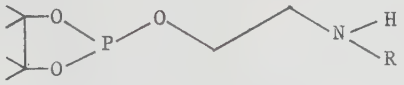


a) - composés dérivant du pinacol :

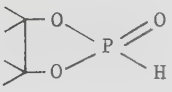
Les produits de la réaction IV dépendent de la nature du substituant R sur l'atome d'azote. Ainsi,si ce substituant est un méthyle, nous retrouvons alors un équilibre tautomère entre les deux formes phosphite et phosphorane (voir Chap. V) par exemple :



En revanche,avec un autre substituant, à l'exception du terme R = C_2H_5 qui présente un faible pourcentage de forme spirannique (3%), le composé formé est un N-alcoyl amino dioxaphospholane :



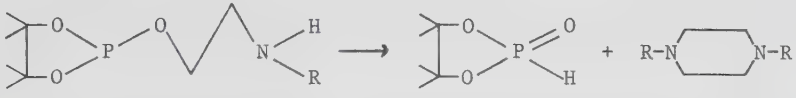
Dans deux cas (R = C_6H_5 et R = CH_2-C_6H_5) les produits isolés, analytiquement purs,contiennent une faible quantité du phosphonate :



$\delta^{31}P$ = - 13,2 ppm

J P-H = 700 Hz

Les résultats de Mitsubonu et coll.,(1966) cités page 163 nous permettent d'interpréter la formation de ce phosphonate. En effet, il n'est pas exclu qu'à la distillation,le dioxaphospholane se décompose en partie en pipérazine et phosphonate,selon une réaction très analogue à celle proposée par ces auteurs:

(12) 2 

Pour justifier notre interprétation, nous montrons que par chauffage à température élevée,on peut accroître la proportion de phosphonate au détriment du dioxaphospholane. Cette expérience a été réalisée et suivie par RMN de ^{31}P sur l'anilinoéthyl dioxaphospholane (R = C_6H_5). Un échantillon fraîchement distillé de ce produit est mis dans un tube de résonance magnétique du phosphore : le spectre montre la présence du dioxaphospholane et celle du phosphonate à moins de 10%. Le tube est scellé puis laissé pendant un mois dans une étuve à 50°C ; les spectres enregistrés à intervalles réguliers, ne subissent aucune modification. Il en est de même après un chauffage à 80° pendant 24 heures. Lorsque la matrice est chauffée 1 h à 140°C nous observons un épaississement du produit ainsi qu'une augmentation très nette (60%) du signal du phosphonate, et une diminution corrélative du dioxaphospholane. Cependant, le schéma réactionnel(12)ne sera complètement démontré que si nous arrivons à isoler la pipérazine formée au cours de cette réaction.

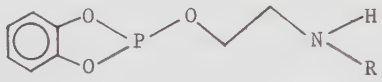
b) - Composés dérivant de la pyrocatéchine :

Quelque soit le substituant R sur l'atome d'azote,les produits purs de la réaction IV n'ont pu être séparés ni par distillation ni par recristallisation. Cependant,sur le mélange obtenu après la fin de la réaction,nous avons caractérisé par RMN de ^{31}P deux espèces de produits phosphorés (a et b) ayant des déplacements chimiques de -130 et +100 ppm :

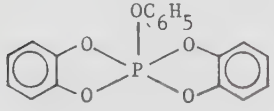
le signal à +100 ppm est un doublet ayant une constante de couplage de 800 Hz (voir le tableau ci-après).

R	$\delta^{31}P$(ppm) (a)	$\delta^{31}P$(ppm) (b)	J P-H(Hz)
CH_3	- 130	+ 99,5	807
C_2H_5	- 131	+ 100	802
$CH_2-C_6H_5$	- 132	+ 100	802

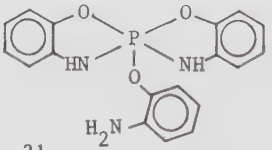
Le signal à champ faible ($\delta^{31}P$ = 130 ppm) peut être dû à un composé tri-coordiné ayant la structure :



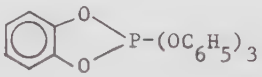
Le doublet situé à champ fort peut-il correspondre à une structure spirophosphoranique ? oui, si l'on admet que la constante de couplage J P-H (de l'ordre de 800 hz) est due aux deux noyaux P et H directement liés, non si l'on remarque les valeurs élevées des $\delta^{31}P$. En effet dans la littérature nous avons relevé pour des phosphoranes du même type des valeurs comprises entre + 23 et + 60 ppm (Ramirez et coll., 1968, Allcok et Klugel, 1969)



$\delta^{31}P$ = + 23 ppm

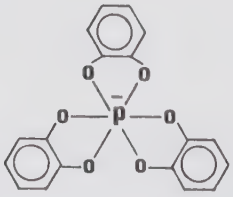


$\delta^{31}P$ = + 46 ppm



$\delta^{31}P$ = + 60 ppm

Par ailleurs Allcok (1964) et Hellwinkell (1969) supposent l'existence d'un anion du phosphore hexacoordiné dérivant de trois molécules pyrocatéchiniques.

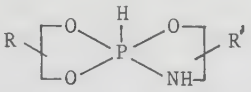


$\delta^{31}P$ = + 86 ppm

Par analogie avec ce résultat, il n'est pas impossible dans notre cas, que le doublet observé à + 100 ppm corresponde également à un atome de phosphore hexacoordiné - L'indétermination de structure restera posée tant qu'un

produit pur ne sera pas isolé.

En résumé, l'étude de la réaction IV a montré que les composés préparés à partir d'α - aminoalcools à fonction amine primaire sont les spirophosphoranes à liaison P-H (C) :



Pour ces composés, une réaction de redistribution (11) a été mise en évidence lorsque le cycle dioxaphospholane dérive de l'éthylène glycol.

Dans le cas des α - aminoalcools à fonction amine secondaire, les produits de la réaction dépendent de la nature du cycle dioxaphospholane et du substituant sur l'atome d'azote.

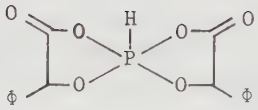
IV - AUTRES SPIROPHOSPHORANES

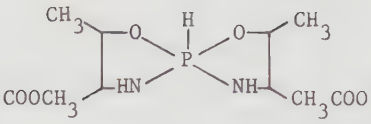
Les quatre schémas réactionnels que nous venons d'étudier ne concernent que l'action des α-diols ou α-aminoalcools sur une ou sur trois liaisons P^{III}-N. Si nous nous plaçons sur un plan plus général, deux questions peuvent alors se poser :

- Les réactifs bifonctionnels tels que les diamines, dithiols, hydroxy-acides, amino-acides, thioalcools, aminothiols..... donnent-ils des spirophosphoranes* ?
- Peut-on envisager des phosphoranes à liaison $P^{V}H$ ne comportant qu'un seul cycle ?

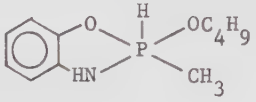
A ces deux questions, nous ne pouvons répondre que très partiellement car les quelques tentatives de synthèse n'ont pas toujours été couronnées de succès. Dans le cas des diamines, des thioalcools ou des aminothiols, les réactions sont vives, et s'effectuent par déplacement de diméthylamine, mais il n'a jamais été possible d'isoler un composé rigoureusement pur. De plus, les mesures physiques n'ont donné aucune preuve tangible de la formation probable d'un spirophosphorane à liaison P^{V}-H. En revanche, les essais réalisés avec l'acide mandélique et l'ester méthylique de la thréonine sont positifs, les spirophosphoranes symétriques ayant été isolés:

* Récemment, Schmidpeter et coll. (1971) ont montré que les hydrazides $R-CO-NH-NH_2$ donnent des spirophosphoranes à liaison P-H.





Pour répondre à la seconde question,nous avons fait réagir, suivant le schéma IV, l'ortho amino phénol sur l'amino phosphine $CH_3P\ (OC_4H_9)N(C_2H_5)_2$. La réaction s'est déroulée normalement mais le produit se décompose au moment de sa purification : néanmoins,dans le mélange réactionnel,nous avons caractérisé par RMN du phosphore un composé qui était probablement le produit attendu :



En conclusion, il apparaît, pour le moment, que seuls les α-diols et les α-aminoalcools donnent d'une manière générale des spirophosphoranes à liaison $P^{V}_{-}H$.

C - HETEROCYCLES DU PHOSPHORE TRICOORDINE

Nous terminerons cette partie chimique en donnant quelques précisions sur les produits de base utilisés au cours de nos synthèses. Les α-diols et α-aminoalcools sont des produits commerciaux que nous avons purifiés avant chaque expérience ; les dérivés phosphorés ont tous été préparés à partir du trichlorure de phosphore (PCl_3) et de la tris(diméthylamino) phosphine qui est également commercialisée depuis quelques mois.

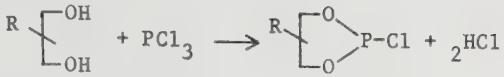
La préparation de $P(NMe_2)_3$ a lieu selon la réaction (13).

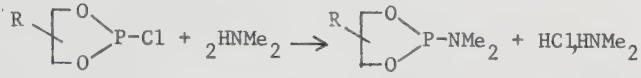
(13) $$PCl_3 + 6\ HNMe_2 \xrightarrow{0^{\circ}} P(NMe_2)_3 + {}_3HClHNMe_2$$

Dans la thèse de Houalla (1968), on trouvera toutes les précisions utiles concernant le mode de préparation de ce réactif de synthèse que nous utilisons au laboratoire depuis plus de six ans.

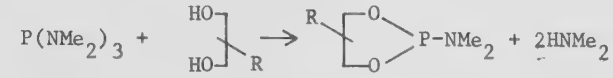
La préparation des diméthylaminodioxaphospholanes peut être envisagée suivant deux méthodes (Beslier 1969). La première consiste à préparer tout d'abord le chloro dioxaphospholane, sur lequel nous avons ensuite fait

réagir la diméthylamine :

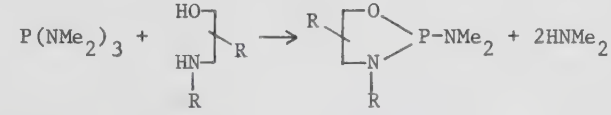
(14) 

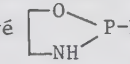
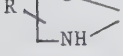
(15) 

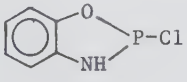
Cette méthode a été surtout employée dans le cas des dérivés pyrocatéchiniques,avec des rendements globaux de l'ordre de 50%. La seconde voie met en oeuvre la réaction d'alcoolyse de $P(NMe_2)_3$ par un α-diol ; ce dernier est le plus souvent un dérivé de l'éthylène glycol :

(16) 

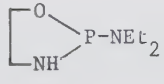
Cette réaction donne des rendements de l'ordre de 70 à 80%. C'est également de cette manière que nous avons synthétisé les diméthylamino-2, oxazaphospholanes 1,3,2 :

(17) 

Les rendements dans ce cas sont moins bons qu'avec les α-diols (40%), les produits se décomposant très vite s'ils ne sont pas conservés à basse température. Remarquons que cette réaction n'est applicable qu'aux α-aminoalcools N substitués. Le dérivé  n'a pas été isolé et il semblerait à notre connaissance que les oxazaphospholanes du type  soient peu nombreux. Dans la littérature nous avons relevé les deux exemples suivants :

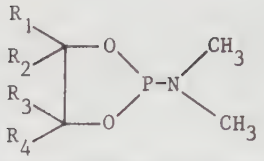


Kirpichnikov et coll. (1966)



Mukaiyama et coll. (1966)

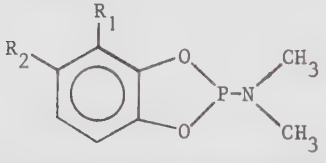
Les tableaux (VI, 1) et (VI, 2), présentent tous les composés hétérocycliques du phosphore tricoordiné que nous avons préparésau cours de ce travail.



N°	1	2	3	4	5	6
R_1	H	CH_3	CH_3	CH_3	C_6H_5	C_6H_5
R_2	H	H	H	CH_3	H	H
R_3	H	H	CH_3	CH_3	H	C_6H_5
R_4	H	H	H	CH_3	H	H

TABLEAU VI, 1

Diméthylamino-2, dioxaphospholane-1,3,2



N°	7	8	9	10	11
R_1	H	H	H	CH_3	OCH_3
R_2	H	CH_3	$t.C_4H_9$	H	H

TABLEAU VI, 2

Diméthylamino-2, benzo-4,5 dioxaphospholane-1,3,2

CHAPITRE VII

PARTIE EXPERIMENTALE

A - TECHNIQUES SPECTROGRAPHIQUES

I) - *INFRAROUGE* :

L'enregistrement des spectres infrarouges a été réalisé sur un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau, modèle 125.

La plupart des composés ont été étudiés à l'état solide (dispersés dans KBr) ou liquide pur (entre lames de CaF_2 ou NaCl) et en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1}.

Les fréquences νNH sont mesurées avec une précision de $\pm$ 3 cm^{-1} ; Les maximums des bandes de vibration de valence ν P-H, plus étalées, sont estimés connus à $\pm$ 5 à 10 cm^{-1}.

II) - *RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE* :

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés avec deux spectrographes différents : (1) Perkin-Elmer modèle R 10, (2) Varian H.A. 100, ce qui nous a permis d'avoir des mesures à deux radiofréquences différentes pour chaque noyau concerné : 60 et 100 MHz pour ^{1}H, 24,3 et 40,5 MHz pour ^{31}P. Toutes les expériences en variation de température ont été réalisées sur le spectrographe Varian H.A. 100, la sonde étant reliée à un régulateur de température Varian V. 4343. L'incertitude sur les températures précisées dans ce travail est de l'ordre de $\pm$ 2°C.

Les spectres de résonance protonique ont été obtenus sur les produits en solution dans des solvants variés : tétrachlorure de carbone CCl_4, benzène deutérié C_6D_6, toluène deutérié CD_3-CD_5, orthodichlorobenzène $C_6H_4Cl_2$, avec des concentrations de l'ordre de 1 mole/l. Généralement, le tétraméthylsilane (TMS) a été utilisé comme référence interne. Pour les études à haute température, l'hexaméthyldisiloxane (HMDS) a remplacé le TMS mais tous les déplacements chimiques ont été rapportés à ce dernier.

En résonance du phosphore ^{31}P, les composés ont été utilisés soit à l'état pur, quand ils sont liquides, soit en solution saturée dans le benzène C_6H_6, avec une solution d'acide phosphorique à 85% comme référence externe.

Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) du champ inducteur, la valeur 0 étant attribuée à la référence. La précision

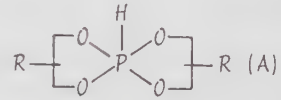
des mesures est de ± 0,05 ppm pour les déplacements chimiques du proton et de ± 0,5 ppm pour ceux du phosphore. Elle est sensiblement meilleure pour la détermination des constantes de couplage exprimées en Hz : ± 2 Hz en résonance protonique, 5 à 10 Hz en résonance du phosphore.

B - METHODES PREPARATIVES

Les synthèses de la plupart des composés étudiés dans ce travail ont été détaillées dans quatre publications : Sanchez et coll., 1968 et 1969, Germa et coll., 1970, Beslier et coll., 1971.

Dans cet exposé nous ne reprendrons pas les préparations des onze diméthylamino-2 dioxaphospholane-1,3,2 (voir page 174) qui figurent également dans les articles cités ci-dessus. Le lecteur pourra éventuellement s'y référer.

En ce qui concerne les préparations des spirophosphoranes, compte tenu d'une part, de leur description dans des publications antérieures,et d'autre part, de l'importance que nous avons donnée au chapitre "Partie Chimique" où certains détails expérimentaux sont quelquefois précisés, nous décrirons pour chacune des trois familles de composés deux ou trois types de synthèses et nous signalerons éventuellement les difficultés opératoires qui se sont présentées pour certains dérivés.

I) - TETRAOXA-1,4,6,9 PHOSPHA^{V},5 SPIRO [4,4] NONANES :  (A)

Considérons les composés A7 et A10.

1°) - Octo méthyl-2,2,3,3,6,6,7,7 tétraoxa-1,4,6,9 phospha^{V},5 spiro[4,4] nonane A7 :

Ce dérivé a été synthétisé en utilisant le schéma réactionnel I (page 151). Dans un ballon muni d'une arrivée d'azote sec, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on place 11,7 g (0,07 mole) de tris(diméthylamino)phosphine $P(NMe_2)_3$ et 17 g (0,14 mole) de pinacol anhydre.

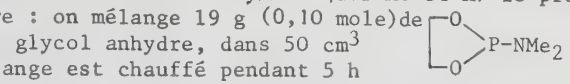
Le mélange, soumis à une agitation continue,est chauffé au bain d'huile. Au cours de la réaction, la diméthylamine formée est entraînée par un courant d'azote dans un flacon laveur et dosée par acidimétrie.

Après 1 h 30 de chauffage à une température de l'ordre de 120°, on a dosé 80% de la quantité d'amine attendue. Il est nécessaire de chauffer encore pendant une demie-heure entre 120° et 160° pour doser 90% de l'amine. Le chauffage est alors arrêté. Après retour à la température ordinaire, le mélange réactionnel est solide. Le produit a été recristallisé dans l'éther de pétrole.

F = 90°C Litt. (Nesterov et coll., 1963) F = 89°C

Analyse : $C_{12}H_{25}O_4P$ Calc. % C 54,53 H 9,45 P 11,71
Tr. 52,3 9,4 11,8

2°) -Tétraméthyl-2,2,3,3 tétraoxa-1,4,6,9 phospha^V,5 spiro [4,4] nonane : A 10

Pour éviter la formation des dérivés symétriques A1 et A7 le procédé suivant a été mis en oeuvre : on mélange 19 g (0,10 mole)de  à 7 g (0,12 mole) d'éthylène glycol anhydre, dans 50 cm^3 d'éther de pétrole. Le mélange est chauffé pendant 5 h à une température de 60°. Après évaporation du solvant, on a réalisé un spectre de RMN du phosphore prouvant la formation du seul dérivé spirophosphoranique attendu,qui a été purifié par distillation :

$Eb_{0,05} = 48°$

Analyse : $C_8H_{17}O_4$ Calc. % C 46,17 H 8,23 P 14,88
Tr. 46,50 8,28 14,81

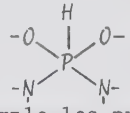
3°) - Remarques générales concernant la préparation des six tétraoxa-spiro [4,4] nonanes (de A2 à A8)

Au cours des préparations,nous avons utilisé le plus souvent entre 0,05 et 0,10 mole de chacun des réactifs, dans les proportions 1 mole de $P(NMe_2)_3$ pour 2 moles d' α-diol.

Les synthèses des composés A2 à A6 ont été réalisées en présence d'un solvant aromatique, en général benzène,toluène ou xylène, avec des concentrations de l'ordre de 1 à 2 moles par litre. Dans les préparations de A7 et A8,nous n'avons pas utilisé de solvant.

Les temps de chauffage varient entre 2 et 5 heures. Dans tous les cas,nous avons dosé au minimum 90% de la quantité de diméthylamine attendue.

Les spirononanes bruts ont été purifiés par recristallisation ou par distillation fractionnée. Les rendements sont de l'ordre de 60%.

II) - DIOXA-1,6 DIAZA-4,9 PHOSPHA^V,5 SPIRO [4,4] NONANES :  (B)

Dans cette série, nous allons décrire,à titre d'exemple,les préparations des composés B2 et BB'10 et faire quelques remarques sur les synthèses d'autres spirophosphoranes de ce type.

1°) - Tétraméthyl-4,4,8,8 dioxa-1,6 diaza-4,9 phospha^V,5 spiro [4,4] nonane : B2

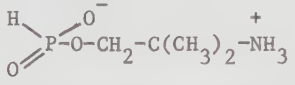
Dans des conditions opératoires similaires à celles que nous avons décrites pour les dérivés (A), nous avons traité 13 g (0,08 mole) de $P(NMe_2)_3$

par 14,2 g (0,16 mole) de méthyl-2, amino-2, propanol ($HO-CH_2-C(CH_3)_2-NH_2$), en solution dans 100 cm^3 de benzène. Trois heures de chauffage au reflux du solvant sont nécessaires pour doser 95% de diméthylamine. En fin de réaction, il apparait un solide blanc, que nous avons isolé par filtration et caractérisé par la suite. Après évaporation du solvant, le résidu solide obtenu est recristallisé dans le benzène.

F = 102° Litt. (Reetz et Powers, 1965) F = 102°.

Analyse : $C_8H_{19}N_2O_2P$	Calc. %	C	46,59	H	9,28	N	13,58	P	15,02
	Tr.		46,3		9,2		13,6		15,0

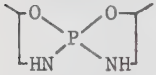
Le précipité insoluble, mentionné plus haut, a été analysé et identifié comme étant le phosphonate suivant :



Analyse : $C_4H_{12}NO_3P$	Calc. %	C	31,38	H	7,89	N	9,14	P	20,24
	Tr.		32,3		8,0		9,0		19,0

2°) - *Remarques sur les préparations de spirophosphoranes (B) dérivant d'α-aminoalcools à fonction amine primaire* :

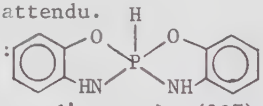
La plupart de ces composés ont été préparés dans les mêmes conditions opératoires que B2. Cependant, dans le cas du spirophosphorane B3 :



nous avons mélangé les produits de départ : $P(NMe_2)_3$ (0,10 mole) et amino-2 propanol (0,20 mole) à la température ordinaire et placé le mélange liquide dans un dessicateur à acide sulfurique. Au bout de quelques jours, nous avons observé la formation d'un solide blanc que nous avons récupéré et recristallisé dans le benzène (Rdt. = 60%).

L'analyse est conforme au produit attendu.

Dans la préparation du dérivé B6 :



il faut opérer en présence d'un solvant et d'un excès (20%) de $P(NMe_2)_3$. En effet, d'une part la réaction est très lente, et d'autre part, il est nécessaire que la totalité d'o.aminophénol utilisé réagisse pour ne pas interférer ensuite dans la recristallisation du spirophosphorane

3°) - *Préparation du composé BB'10*

15 g (0,20 mole) de N-méthyl amino-2 éthanol, sont mélangés à 16,3 g (0,10 mole) de $P[N(CH_3)_2]_3$ dans 25 cm^3 ce benzène. On chauffe pendant 2 h, au reflux du solvant, et on recueille au bout de ce temps 0,25 mole d'amine (soit

80% environ). Le benzène est chassé sous vide et le résidu distillé ; on isole 9 g (Rdt. = 50%) d'un composé qui a les caractéristiques suivantes :

$Eb_{0,005} = 60°$; $n_D^{20} = 1,475_5$; $d_4^{20} = 1,131_0$

Analyse : $C_6H_{15}N_2O_2P$		C	H	N	P
	Calc. %	40,44	8,49	15,72	17,38
	Tr.	39,48	8,52	16,09	17,29

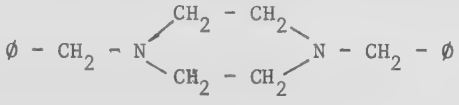
Remarque

Nous avons tenté la même opération dans des conditions semblables avec le N-benzyl amino-2 éthanol.

On mélange 15,1 g de N-benzyl amino-2 éthanol (0,10 mole) et 8,1 g de $P[N(CH_3)_2]_3$ (0,05 mole) : on chauffe le mélange à 80-90° pendant 5 h et l'on dose 95% de la quantité théorique d'amine. Le résidu est distillé sous vide et le produit obtenu est recristallisé dans l'alcool.

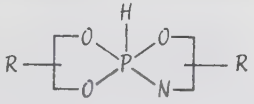
$Eb_{0,008} = 118-120°$; F = 90°C ; Rdt. = 60%

Le produit a été identifié comme étant la dibenzyle pipérazine.



Analyse : $C_{18}H_{22}N_2$		C	H	N
	Calc. %	81,16	8,32	10,52
	Tr.	80,96	8,23	10,56

III) - TRIOXA-1,4,6 AZA-9 PHOSPHA^V, 5 SPIRO [4,4] NONANE (C)



L'étude de ces composés sera illustrée par les trois spirophosphoranes suivants C7, C15 et CC'18.

1°) - Tétraméthyl-2,2,3,3, trioxa-1,4,6 aza-9 phospha^V, 5 spiro [4,4] nonane - C7

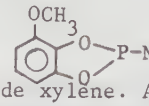
Dans des conditions identiques à celles décrites pour les dérivés précédents, on mélange 5,73 g (0,03 mole) de tétraméthyl-4,4,5,5 diméthyl-amino-2 dioxaphospholane à 2,67 g (0,03 mole) de méthyl-2 amino-2 propanol, dans 10 cm^3 de xylène. Le mélange est chauffé au reflux du solvant pendant 2 h 30. Rendement en amine dégagée : 90%.

A la fin de la réaction, un produit insoluble dans le xylène chaud est séparé par filtration (0,70 g). Après évaporation du solvant, on distille le liquide résiduel qui cristallise par la suite.

$Eb_{0,2} = 85°$ F = 70°

Analyse : $C_{10}H_{22}O_3$ NP								
	Calc. %	C	51,05	H	9,42	N	5,95	P	13,16
	Tr.		50,8		9,5		6,0		13,2

2°) - *Diméthyl-8,8 (méthoxy-3' benzo-1'2')-2,3 trioxa-1,4,6 aza-9 phospha^V, 5 spiro[4,4] nonane : C15*

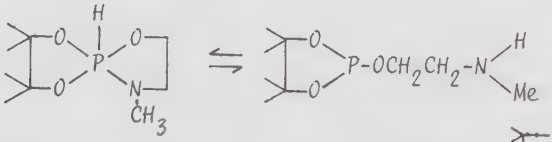
On a traité 2,84 g (0,013 mole) de  par 1,2 g (0,013 mole) d'amino-2 propanol dans 25 cm^3 de xylène. A la fin de la réaction, il s'est formé un produit huileux qu'on élimine par décantation : le filtrat, placé au froid, laisse déposer un solide, recristallisé dans le benzène.

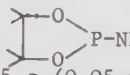
Analyse : $C_{11}H_{26}NO_4P$								
	Calc. %	C	51,36	H	6,27	N	5,44	P	12,04
	Tr.		51,5		6,3		5,4		12,10

Pour les autres spirophosphoranes de ce type (composés C11 à C17) nous avons utilisé des modes opératoires semblables à celui qui vient d'être décrit : signalons toutefois deux exceptions concernant les spirophosphoranes C11 et C12.

Ils ont été synthétisés en mélangeant les réactifs appropriés à la température ordinaire : le liquide fortement agité se prend en masse avec dégagement d'amine. Le solide obtenu est recristallisé dans le benzène. (voir. Réf. Sanchez et coll., 1969).

3°) - *Préparation du dérivé CC'18* :



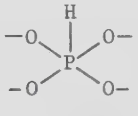
On place dans un ballon 9,55 g (0,05 mole) de  , en solution dans 20 cm^3 de xylène : on ajoute peu à peu 3,75 g (0,05 mole) de N-méthyl - aminoéthanol en solution dans 30 cm^3 de xylène. Le mélange est chauffé à 120° pendant 4 heures : la quantité théorique d'amine a été dosée. Evaporation du solvant et distillation sous un vide de 0,01 mm de Hg. (Rdt. 50%).

$Eb_{0,1}$ = 55-56°

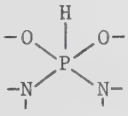
Analyse : $C_9H_{20}NO_3$ P								
	Calc. %	C	48,86	H	9,11	N	6,33	P	14,00
	Tr.		48,8		9,1		6,2		14,1

CONCLUSION

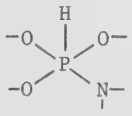
Au cours des recherches que nous venons d'exposer, nous avons préparé une quarantaine de phospha^{V}, 5 spiro [4,4] nonane dérivant d'α-diols et d' α-aminoalcools répartis,selon l'environnement de l'atome de phosphore,en trois familles différentes :



(A)



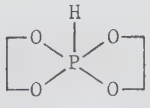
(B)

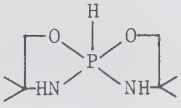


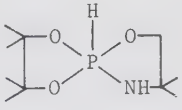
(C)

L'étude spectrographique et chimique de ces composés nous a conduits aux conclusions suivantes :

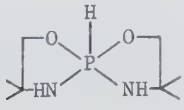
1°) - Par spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire nous avons établi la structure spirophosphoranique des dérivés issus d' α-diols et d'α-aminoalcools à fonction amine primaire ; citons par exemple les trois composés suivants :

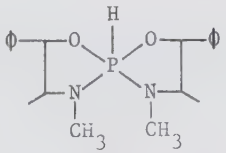






Il est généralement admis que les composés du phosphore pentacovalent se présentent sous la forme d'une bipyramide trigonale. Cette hypothèse de travail, que nous avons adoptée, a été confirmée par détermination aux rayons X (Newton) de la géométrie des deux composés suivants :

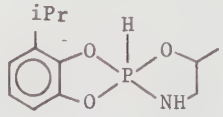




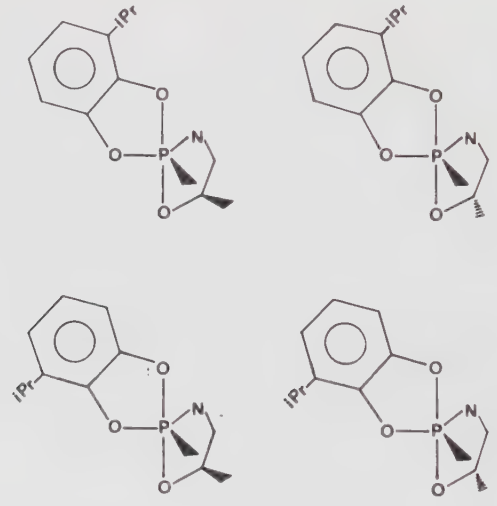
2°) - La structure bipyramidale trigonale, entraîne l'existence de deux types d'isomérie :

- isomérie de position
- isomérie endo-exo

que nous avons illustrés avec un grand nombre de composés. Le spirophosphorane suivant ,

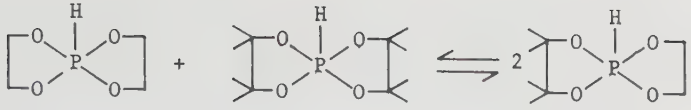


formé de quatre diastéréoisomères racémiques représentés sur la figure ci-dessous,constitue un excellent exemple de ces deux types d'isomérie :



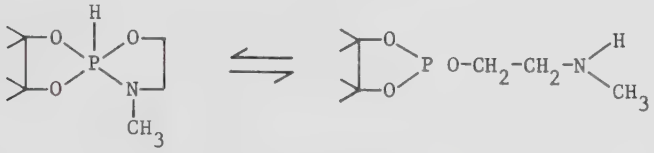
3°) - L'étude du comportement de ces composés en fonction de la température révèle l'existence de mouvements intramoléculaires qui ont pour conséquence "d'effacer" les isoméries désignées plus haut. L'adoption du mécanisme de Berry (pseudo-rotation) nous a permis de proposer une interprétation cohérente des observations expérimentales.

4°) - Certains composés des familles (A) et (C) présentent une réaction de redistribution des coordinats bidentés autour de l'atome de phosphore :



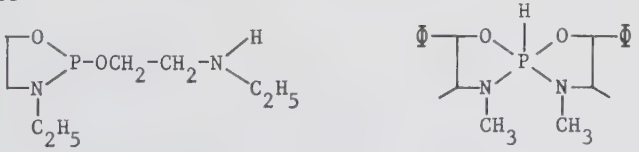
Nous avons dégagé les quelques facteurs qui régissent cette redistribution.

5°) - Dans les spirophosphoranes préparés à partir d'α — aminoalcools N substitués, nous avons prouvé l'existence d'un équilibre tautomère entre la forme spirophosphoranique et celle contenant un atome de phosphore tricoordiné : citons parmi les exemples étudiés, l'équilibre suivant :



Cette étude nous a permis de déterminer l'influence sur l'équilibre d'un certain nombre de facteurs : substitution sur l'atome d'azote, substitution sur les atomes de carbone des cycles pentagonaux, effet de la température et du solvant.

L'utilisation d'α - aminoalcools appropriés nous a conduits à un déplacement total de l'équilibre vers l'une ou l'autre des deux formes : par exemple



Signalons que c'est la première fois qu'un équilibre tautomère de ce type : "doublet libre $\rightleftharpoons$ deux liaisons" a été établi.

B I B L I O G R A P H I E

Allcock, H.R., (1964) J. amer. chem. Soc., 86, 2591, cité p. 170.

Allcock, H.R. et Klugel, R.L., (1969), J.amer. chem. Soc., 91,5452,cité p.170

Alper, H., Alper, A.E. et Taurins, A., (1970) J. chem. Educ., 47,222, cité p.141

Anschütz, R. et Emery, W.O., (1887), Ann. Chem.,239, 312, cité p. 1.

Anschütz, R., Boedecker, H., Broeker, W., et Wenger, F., (1927), Ann. Chem., 454, 71, cité p. 1.

Arbusov, A.E. et Zoroastrova, V.M., (1952), Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel, Khim. Nauk., 789. Chem. Abs., 47, 10461d, cité p. 153.

Autenrieth, W. et Geyer, A., (1908), Ber., 41, 151, cité p. 1.

Bartell, L.S. et Hansen, K.W., (1965), Inorg. Chem., 4, (12), 1777, cité p. 20 et 22.

Beatie, I.R. et Ozin, G.A., (1969), J. chem. Soc., A, 2267, cité p. 16.

Becke-Goehring, M. et Weber, H., (1969), Z. anorg. allg. Chem., 365, 185, cité p. 24.

Berry, R.S., (1960), J. chem. Phys., 32, 933, cité p. 30.

Beslier, L., (1969), Thèse de l'Université de Toulouse, n° 862, cité p. 172.

Beslier, L., Sanchez, M., Houalla, D. et Wolf, R., (1971), Bull. Soc. chim., (sous presse), cité p. 178.

Binsch, G., (1968), "Topics in Stereochemistry", Interscience, New-York,3,97, cité p.103.

Brown, D.H., Frazer, G.W. et Sharp, D.W.A., (1964), Chem. and Ind., 367, cité p. 21.

Burg, A.B. et Slota, P.J., (1958), J. amer. chem. Soc., 1107, cité p. 151.

Burgada, R., (1963), Ann. Chim., 8, 347, cité p. 37, 155.

Burgada, R., (1966), Ann. Chim., 1, 15, cité p. 151.

Burgada, R., Houalla, D. et Wolf, R., (1967), C.R. Acad. Sci.,264,(C), 356, cité p.121,155.

Burgada, R., Bon, M. et Mathis, F., (1967), C.R. Acad. Sci., 265,(C),1499 cité p. 10, 11, 73.

Carter, C., (1956), Proc. phys. Soc. (London), B.69, cité p. 1.

Casey, J.P. et Mislow, K., (1970), Chem. Comm., 1410, cité p. 28.

Clark, D., Powell, H.M. et Wells, A.F., (1942), J. chem. Soc., 642, cité p. 21.

Corbridge, D.E.C., (1969), "Topics in Phosphorus Chemistry", Interscience, New-York., 6, 235, cité p. 41.

Corbridge, D.E.C. et Cox, E.G., (1956), J. chem. Soc., 594, cité p. 15.

Cutmore, E.A. et Hallam, H.E., (1962), Trans. Faraday. Soc., 58, 40, cité p. 43.

DeBruin, K.E., Naumann, K., Zon, G. et Mislow, K., (1969), J. amer. chem. Soc., 91, 7031, cité p. 25, 32, 33, 108.

Dennis,E.A.,et Westheimer,F.H.,(1966),J.amer.chem.Soc.,88,3432,cité p.18.

Dimroth, K. et Ploch, R., (1957), Chem. Ber., 90, 801, cité p. 155.

Doak, G.O. et Friedman, L.F., (1961), Chem. Rev. 61, 31, cité p. 115.

Doak, G.O. et Schmutzler, R., (1970), Chem. Comm., 476, cité p. 24, 103.

Dunitz, J.D. et Prelog, V., (1968), Angew. Chem., Internat.Edit.,7,725, cité p.25

Ferekh, J., Brazier, J.F., Munoz, A. et Wolf, R., (1970), C.R. Acad. Sci., 270,(C), 865, cité p. 25,76,164.

Ferekh, J. (1971), Thèse de l'Université de Toulouse n° 277, cité p. 69, 144.

Ferekh, J., Munoz, A., Brazier, J.F. et Wolf, R., (1971), C.R. Acad. Sci., 272, (C),797, cité p. 161.

Field, F.H. et Munson, M.S.B., (1965), J. amer. chem. Soc., 87, 3289, cité p. 16.

Fluck, E.,"Topics in phosphorus chemistry", Interscience, New-York, (1967), 4, 291, cité p. 151.

Gallagher, M.J. et Jenkins, I.D., (1968), "Topics in stereochemistry", Interscience, New-York,3,1,cité p. 23.

Germa, H. (1970), Communication personnelle, cité p. 97.

Germa, H., Sanchez, M., Burgada, R. et Wolf, R., (1970), Bull. Soc. chim., 612, cité p. 85, 178.

Germa, H., Willson, M. et Burgada,R.,(1971),Tetrahedron,(sous presse), cité p. 155.

Gielen, M. et Nasielski, J., (1969 a), Bull. Soc. chim. belges., 78, 339, cité p. 25, 32.

Gielen, M., De Clercq, M. et Nasielski, J., (1969 b), J. organometal.Chem., 18, 217, cité p. 32.

Gillespie, R.J., (1967), Angew. Chem. Internat. Edit., 6, 819,cité p.18

Goldwhite, H., (1970), Chem. Comm., 651, cité p. 28.

Goodrich, R. et Treichel, P.M., (1968), 7, Inorg.Chem.,7,694,cité p.29.

Gorenstein, D. et Westheimer, F.H., (1970), J. amer. chem. Soc., 92, 634, cité p. 32.

Greenhalgh, R., Heggie, R.M. et Weinberger, M.A., (1970), Can. J. Chem., 48, 1351,cité p.133.

Gretchkin , N.P., Shagidullin, R.R. et Grishina, L.N., (1965), Dokl. Akad. Nauk. SSSR,161,115. (Chem. Abs., (1965), 62, 14478.) cité p. 2, 10.

Gretchkin, N.P., Shagidullin, R.R. et Goubanova, G.S., (1968), Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim., (8), 1797, cité p. 115, 121, 145, 155.

Griffiths, J.E., Carter Jr., R.P. et Holmes, R.R., (1964), J. chem. Phys., 41, (3), 863,cité p.20

Hamilton, W.C., Laplaca, S.J., Ramirez, F. et Smith, C.P. (1967), J. amer. chem. Soc., 89, 2268, cité p. 20 et 103.

Hansen, K.W. et Bartell, L.S., (1965), Inorg. Chem., 4, (12), 1775, cité p.20.

Heitsch, C.W.,Nordman, C.E. et Parry, R.W., (1963), Inorg. Chem., 2, 508, cité p. 15.

Hellwinkel, D., (1966), Angew. Chem., 78, (15), 749, cité p. 29.

Hellwinkel, D., (1966), Angew. Chem., 78, (21), 985, cité p. 41.

Hellwinkel, D., (1966), Chem. Ber., 99, 3642, cité p. 25.

Hellwinkel, D., (1968), Chimia, 22, (12), 488, cité p. 28.

Hellwinkel, D., (1969), Colloque internat. du CNRS, chimie organique du phosphore,Paris, 177, cité p. 170.

Hellwinkel, D., (1971), Nouvelle édition de "Organo-Phosphorus compounds" par Kosolapoff, G.M., (sous presse), cité p. 149.

Hoard, R.J. et Jacobson, R.A., (1966), J. chem. Soc., (A), 1203, cité p.20.

Holmes, R.R., Carter Jr., R.P. et Peterson, G.E., (1964), Inorg. Chem., 3, (12), 1748, cité p. 20.

Holmes, R.R., et Carter Jr.,R.P.,(1965), J.chem.Phys. ,43, 1645 , cité p. 20.

Holmes, R.R. et Dieters, R.M., (1968), J. amer. chem. Soc., 90, (18), 5021, cité p. 30.

Horner, L., (1964), dans "Les composés organiques du phosphore" U.I.C.P.A., Heidelberg, 1964, Butterworths, Londres, 225, cité p. 28

Houalla, D., (1968), Thèse de l'Université de Toulouse, n° 319, cité p. 172.

Houalla, D., Wolf, R., Gagnaire, D. et Robert, J.B., (1969), Chem. Comm., 444, cité p. 28, 91, 104, 106.

Houalla, D., Sanchez, M., Beslier, L. et Wolf, R., (1971), Organic. magn. Res. 3, (1), 45, cité p. 106.

Hudson, R.F., (1965), "Structure and mecanism in organo-phosphorus chemistry," Academic Press (London). cité p. 18.

Hulme,R.,(1963),J.chem.Soc.,1524,cité p.16

Ivanova, Zh. M. et Kirsanov, A.V., (1961), Zh. Obshch. Khim., 31, 3991, cité p. 2.

Jones, P.R., (1963), Chem. Rev., 63, 461, cité p. 115.

Kabachnick, M.I., Mastryukova, T.A., Shipou, A.E. et Melentyeva, T.A., (1960), Tetrahedron, 9, 10, cité p. 115.

Katritzky, A.R. et Lagowsky, J.M., (1963), "Advances in heterocyclic chemistry," Academic Press, New-York London, 1, 312, cité p. 115.

Kirpichnikov, P.A., Popova, L.M., Richmond, G. Ya., (1966), Zh. Obshch.Khim., 36, (6), 1143, (Chem.Abstr., 1966, 65, 10520). cité p. 173.

Kessler, H., (1970), Angew. Chem. Internat. Edit., 9, (3), 219, cité p. 29.

Lauterbur, P.C. et Ramirez, F., (1968), J. amer. chem. Soc., 90, (24), 6722. cité p. 25, 32, 33.

Lockhart, J.C., (1965), Chem. Rev., 65, (1), 131, cité p. 159.

Lechter, H.H. et Van Wazer, J.R., (1966), J. chem. Phys., 44, 815, cité p.45.

Lozac'h, (1967), La nomenclature en chimie organique, Masson et Cie, Paris, 77, cité p. 5.

Mahler, W. et Muetterties, E.L., (1965), Inorg. Chem., 4, 1520, cité p. 28.

Mark, V., Dungan, C., Crutchfield, M. et Van Wazer, J., (1967), "Topics in phosphorus chemistry," Grayson, M. et Griffith, E.J., Interscience,New-York, 5,227,cité p.45.

Mathis, R., Burgada, R. et Sanchez, M., (1969), Spectrochim. Acta, 25A, 1201, cité p. 41, 43.

Mathis, F., (1970), "Structures et propriétés moléculaires" dans "Monographies de chimie organique", VII, Masson et Cie,Paris,421-836,cité p.39. cité p.39.

Michaelis, A. et Luxembourg, (1895), Chem. Ber., 28, 2205, cité p. 151.

Mitsunobu, O., Ohashi, T., Kikuchi, M. et Mukaiyama, T., (1966), Bull. chem. Soc. Jap., 39, (2), 214, cité p. 133, 163, 169.

Moedritzer, K., Burch, G.M., Van Wazer, J.R., et Hofmesteir, H.K., (1963), Inorg. Chem., 2, 1152, cité p. 159.

Muetterties, E.L., Bitler, T.A., Farlow, M. et Cofmann, D.D., (1960), J.inorg.nuclear Chem.,16,52,cité p.21.

Muetterties, E.L., Mahler, W., Packer, K.J. et Schmutzler, R., (1964), Inorg. Chem., 3, 1298, cité p. 23.

Muetterties, E.L. et Schunn, R.A., (1966), Quart. Rev., 20, 2451, cité p. 16, 19, 28.

Muetterties, E.L., (1969), J. amer. chem. Soc., 91, (7), 1636, cité p. 25, 33, 110.

Mukaiyama, T. et Kodaira, Y., (1966), Bull. chem. Soc. Jap., 39, (6), 1297, cité p. 173.

Munoz, A., Boisdon, M.T., Brazier,J.F. et Wolf, R., (1971), Bull. Soc. chim., 1424, cité p. 154.

Nelson, W., Jackel, G. et Gordy, W., (1970), J. chem. Phys., 52, (9), 4572, cité p. 18.

Nesterov, L.V., Sabirova, R.A., Krepisheva, M.E. et Mutalapova, R.I., (1963), Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 148, 1085, cité p. 37, 155.

Newton, G., (1970) et (1971) Communications personnelles, cité p. 17, 50,103.

Okada, I., Ichimura, K. et Sudo, R., (1970), Bull. chem. Soc. Jap., 43, 1185, cité p. 163.

Olah, C.A., Klopman, G. et Schlosberg, R.H., (1969), J. amer. chem. Soc., 91, (12), 3261, cité p. 16.

Pauling, L., (1960), "The nature of the chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New-York, cité p. 18.

Petrov, K. et Nifantiev, E.E., (1961), Zh.Obshch. Khim., 31, 2377, cité p.151.

Pierce, S.B. et Cornwell, C.D., (1968), J. chem. Phys., 48, 2118, cité p. 17.

Pimentel, G.C., (1951), J. chem. Phys., 19, 446, cité p. 18.

Purdela, D., (1965), Rev. roumaine Chim. 10, (10), 949, cité p. 45.

Ramirez, F., Bigler, A.J. et Smith, C.P., (1968), Tetrahedron, 24, 5041, cité p. 154 et 170.

Rauk, A., Leland, C.A., Mislow, K., (1970), Angew. Chem. Internat. Edit., 9, (6), 400, cité p. 28.

Reetz, T. et Powers, J.F., (1965), U.S.P., 3172903. Chem. Abs., 63, 2981, cité p. 2,10, 116, 131, 162.

Riess, J., (1969), Ann. N.Y. Acad. Sci., 159, 174, cité p. 159.

Rouault, M., (1940), Ann. Phys., 14, 78, cité p. 20, 21.

Rundle, R.E., (1963),Survey Progr.Chem.,1,81,cité p.18

Sanchez, M., Brazier, J.F., Houalla, D. et Wolf, R., (1967), Bull. Soc. chim., 3930, cité p. 115.

Sanchez, M., Wolf, R., Burgada, R. et Mathis, F., (1968), Bull. Soc. chim., (2), 773, cité p. 163, 165, 178.

Sanchez, M., Beslier, L. et Wolf, R., (1969), Bull. Soc. chim., 2778, cité p. 165.

Sanchez, M., Beslier, L., Roussel, J. et Wolf, R., (1969), Bull. Soc. chim., 3053 , cité p.78.

Sanchez, M., Ferekh, J., Brazier, J.F., Munoz, A. et Wolf, R., (1971), Rozcniki Chem., 45, 131, cité p.78

Schmidpeter, A. et Ebeling, J., (1968), Angew. chem. Internat. Edit., 7, (3), 209, cité p. 115.

Schmidpeter, A., (1971), Communication à Euchem Conférence (composés organiques du phosphore), Schloss Elmau, cité p.171

Treichel, P.M., Goodrich, R.A. et Pierce S.B., (1967),J.amer.chem.Soc.,89,2017, cité p.41.

Ugi, I., Marquarding, H., Klusacek, H., Gokel, G. et Gillespie, P. (1970), Angew. Chem. Internat. Edit., 9, 703, cité p. 31.

Vallino, M., (1970), J. organometal. Chem., 20, 1 , cité p. 15.

Vanderlugt, W. TH.A.M. et Pros, P., (1969), Chem. phys. Letters, 4, (6), 389, cité p. 16.

Van Der Woorn, D., Purcell, K.F. et Drago, R.S., (1965), J. chem. Phys., 43, 3457, cité p. 21.

Van Wazer, J.R. et Maïer, L., (1964), J. amer. chem. Soc., 86, 811, cité p. 159.

Voronkov, M.G., Mironov, V.F., Bleidelis, J. et Kemme, J., (1968), Khim. Geterotsikl. Soedim. 2, 227, (Chem. Abs. (1968), 62, 87. 129v), cité p. 16.

Wheatley, P.J., (1961), Communication personnelle, cité p. 20.

Wheatley, P.J., (1964), J. chem. Soc., 2206, cité p. 20, 21.

Wheatley, P.J., (1964), J. chem. Soc., 3718, cité p. 19.

Weiss, V.J. et Hartmann, G., (1967), Z. anorg. allg. Chem. 351, 152, cité p.20.

Whitesides G.M. et Mitchell, H.L., (1969), J. amer. chem. Soc., 91, (19), 5384, cité p. 22, 29, 31.

Wiberg, E. et Moedritzer, K., (1956), Z. Naturforsch., 11b, 745, cité p. 1.

Wieber, M. et Hoos, W.R., (1968), Tetrahedron Letters 51, 5333, cité p. 154.

Wieber, M. et Hoos, W.R., (1970), Monat. chem., 101, 776, cité p. 142.

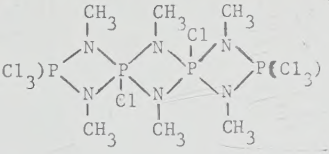
Wittig, G. et Rieber, M., (1949), Ann. Chem. 562, 187, cité p. 1.

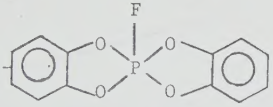
Wittig, G. et Geissler, G., (1953), Ann. Chem., 580, 44, cité p. 1.

Wolf, R. (1964), Thèse de l'Université de Toulouse n° 219, cité p. 41.

Wolf, R., Brazier, J.F., Houalla, D. et Sanchez, M., (1969), Colloque internat. du C.N.R.S., chimie organique du phosphore, Paris , 107, cité p. 139.

E R R A T A

page 20 - ligne 9, 

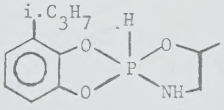
page 25 

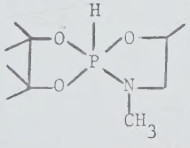
(d)

page 64 - ligne 19, lire composé C13 au lieu de C14

page 74 - lignes 5 et 9
76 ligne 13, } lire (-)éphédrine au lieu de (+)éphédrine

page 83 - ligne 14, lire propanediol-1,2 au lieu de propanol-1,2.

page 84 - Tableau III,5 composé C17 

page 104 - ligne 3, $K_c = \frac{\mu K_B T}{h} \exp. - \frac{\Delta G^{\neq}}{RT}$

page 135 - ligne 11, C18 b